АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVIII

11
ВЫПУСК

НОЯБРЬ
1954

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Редакционная коллегия:*

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

*Главный редактор* Я. И. ГЕРАСИМОВ

*Заместители главного редактора* С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

*Отв. секретарь* Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

PRINTED IN U. S. S. R.

*НИКОЛАЙ АЛЕКСЕЕВИЧ*
*ИЗГАРЫШЕВ*

*Редакция Журнала физической химии*
*горячо приветствует выдающегося ученого*
*в области физической химии*

*члена-корреспондента АН СССР*
*Николая Алексеевича*
*ИЗГАРЫШЕВА*

*в связи с его 70-летием и 45-летием*
*научной, педагогической и общественной деятельности*
*и желает ему здоровья и сил*
*для дальнейшей плодотворной работы*

# О НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ Н. А. ИЗГАРЫШЕВА

## К 70-летию со дня рождения

В ноябре текущего года отмечается славная юбилейная дата — 70-летие со дня рождения члена-корр. Академии наук СССР, заслуженного деятеля науки и техники, лауреата Сталинской премии Николая Алексеевича Изгарышева.

Н. А. Изгарышев родился в Москве в 1884 г. По окончании московской гимназии в 1903 г. он поступил на естественное отделение физико-математического факультета Московского университета, который окончил в 1908 г. с дипломом 1-й степени.

Свою первую экспериментальную работу Н. А. Изгарышев выполнил в Московском университете под руководством проф. Н. Д. Зелинского и доц. Н. А. Шилова и был оставлен при кафедре органической химии проф. Н. Д. Зелинского для педагогической и научно-исследовательской работы.

В 1912 г. он был избран и назначен ассистентом по физической химии при Московском коммерческом институте, впоследствии после Октябрьской революции — реформированном и переименованном в Институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова.

В 1914 г. Н. А. Изгарышев защитил диссертацию и получил ученую степень магистра химии.

В 1917 г. назначен профессором по курсам физической химии и технической электрохимии. В этот период Н. А. Изгарышевым был выполнен и опубликован ряд весьма интересных работ в области изучения электродных потенциалов, пассивирования и коррозии металлов.

Уже первые работы Н. А. Изгарышева, опубликованные в 1910—1918 гг., обнаружили экспериментальное искусство и глубину научного мышления молодого ученого. В этих работах были подробно изучены электродные потенциалы в растворах различных солей и коллоидов как в условиях равновесия, так и при электролизе. При обсуждении полученных результатов автором высказаны весьма интересные теоретические положения, получившие широкую известность и оказавшие существенное влияние на последующее развитие теории электродных процессов. Этими исследованиями впервые было показано на прямом экспериментальном материале, что возникновение и величина электродного потенциала определяются энергией сольватации и величиной сродства металла к электрону, а не упругостью растворения, как принималось в прежних теориях.

На основании исследований влияния коллоидов на ход электродных процессов, особенно при электроосаждении металлов, автором была разработана оригинальная теория, объясняющая обнаруженные при этом изменения поляризации и качества осадков цинка, кадмия и других металлов. Сущность этой теории заключается в том, что в присутствии некоторых органических добавок ионы металла, выделяемого на катоде, образуют своеобразные комплексы (в виде адсорбционных соединений) типа: коллоид — ион металла, влияющие на скорость катодного процесса. В связи с этим повышение катодной поляризации в присутствии коллоидов объясняется замедленностью процесса образования ионов металла из коллоидного комплекса в прикатодном слое. Эти взгляды Н. А. Изгарышева на протяжении многих последующих лет продолжают изла-

гаться, цитироваться и обсуждаться наряду с другими объяснениями, появившимися в последующие годы в научной литературе. Эти работы Н. А. Изгарышева впервые обратили внимание электрохимиков на важность кинетических факторов для процессов поляризации, на необходимость учета скоростей реакций, протекающих в приэлектродном слое.

Наряду с теоретической ценностью результаты этих работ нашли себе и промышленное применение. На основе полученных данных Н. А. Изгарышев с сотрудниками разработал состав электролита и режим процесса электролитического цинкования с целью защиты стальных изделий от коррозии.

В 1926—1928 гг. им был впервые внедрен в широком заводском масштабе технологический процесс электролитического нанесения высококачественных цинковых покрытий, взамен менее экономичного горячего способа цинкования. Разработанная Н. А. Изгарышевым рецептура и режим процесса в течение многих лет весьма успешно эксплуатировались на ряде предприятий нашей промышленности.

Свою глубоко самостоятельную, богатую оригинальными идеями научную деятельность Н. А. Изгарышев сочетал с активным интересом к судьбам зарождающейся и развивающейся промышенности. Его научная деятельность развивалась в нескольких направлениях, но особенно важны и значительны его работы в следующих областях:

1. Теория электродных процессов при электролизе солей в водной среде, в неводных и смешанных растворителях.

2. Теория явлений коррозии и пассивности металлов в сочетании с разработкой практических методов антикоррозионной защиты. Особенно много работ выполнено по подбору материалов, сопротивляющихся коррозии в условиях химических производств.

3. Проблемы гальваностегии и электрометаллургии цветных металлов.

4. Теория возникновения э. д. с. в гальванических элементах, постепенно получающая все большее признание.

Исследования Н. А. Изгарышева по электролизу солей в неводных и смешанных растворителях получили большое научное значение. Им была предложена теория, по которой главной причиной поляризации автор считает замедленность процессов десольватации, как необходимой стадии разряда ионов. Эти воззрения Н. А. Изгарышева оказали сильнейшее влияние на последующее развитие теории процессов электролиза.

Н. А. Изгарышев был первым исследователем (1929 г.) , который специально обратил внимание на выяснение роли так называемых «посторонних» электролитов в процессах электролиза. Систематические измерения поляризации при катодном выделении никеля, цинка, кадмия и других металлов, а также при анодных процессах, выполненные с большим числом разнообразных добавок «посторонних» электролитов, привели к замечательному открытию. Оказалось, что добавки «посторонних» электролитов вызывают закономерные и большие изменения величины поляризации как при анодных, так и при катодных процессах. Изменения поляризации имеют порядок величин не милливольтов, а десятых долей вольта, что в масштабах электрохимической промышленности соответствует большим энергетическим эффектам. Влияние «посторонних» электролитов на поляризацию принято называть эффектом Изгарышева. Эффект Изгарышева стал предметом ряда обширных изысканий крупнейших исследователей. Работы других исследователей подтвердили и показали общность открытия Н. А. Изгарышева.

Подробно были изучены катодные и анодные процессы при электролизе солей цинка и кадмия в зависимости от природы анионов, концентрации солей и температуры. Выдвинутое Н. А. Изгарышевым объяснение происходящих при этом явлений дает совершенно новое освещение роли процессов ассоциации и комплексообразования при электролизе.

В результате исследований катодного процесса при электролизе суль-

фидов свинца, меди и цинка из расплавов KCl и NaCl было показано, что сульфиды при данных условиях образуют коллоидные системы. Теория, объясняющая это явление, достаточно оригинальна и справедлива. Опыты показали, что процесс может быть использован в металлургии для непосредственного получения чистого металла из сульфидных концентратов.

Был изучен катодный процесс одновременного осаждения меди, никеля и цинка и получены на катоде тройные сплавы с различным содержанием компонентов.

Большой интерес представляют также оригинальные работы Н. А. Изгарышева (1925 г.) по электродным процессам при наложении переменного тока на постоянный, в которых даны характерные зависимости изменения катодного и анодного процессов от силы и частоты переменного тока.

Большое число работ было выполнено и опубликовано Н. А. Изгарышевым по вопросам коррозии и пассивности металлов, исследованием которых он занимался и занимается на протяжении всей деятельности.

Из технологически важных для своего времени работ по электролитическому выделению металлов Н. А. Изгарышевым были проведены исследования условий электролитического получения чистой сурьмы из ее сульфидных концентратов, нанесения защитного анодного покрытия из перекиси свинца, электроосаждения цинковых и кадмиевых покрытий, электролитического рафинирования олова, получения чистого лития из расплавленных сред, чистого железа из титанистого железняка (с извлечением титана для получения белил), электролитического получения свинца и цинка из их сульфидов и др.

Большинство этих работ внедрено в промышленность с благоприятными результатами.

Большое значение для промышленности имеют работы Н. А. Изгарышева, начатые в 1932—1933 гг., по взаимному вытеснению металлов из растворов их солей другими металлами и разработаны практические способы металлизации железа и алюминия методом погружения в растворы.

Кроме указанных работ Н. А. Изгарышевым проводились исследования в области коллоидной химии. Были измерены абсолютные скорости движения водородного иона в гелях желатины при действии электрического тока (при различных разностях потенциалов) в присутствии хлоридов и сульфатов различных металлов (работа 1922 г.). Теория торможения ионов водорода в этих условиях, вследствие электростатического взаимодействия между водородными ионами и присутствующими катионами, получила признание со стороны других ученых.

Под руководством Н. А. Изгарышева был проведен ряд работ, начиная с 1937—1938 гг., по вытеснению металлов из паров их солей для защиты изделий от коррозии и повышения их механической прочности.

Изучение этих процессов привело к их практическому осуществлению (например, так называемое парохромирование).

Н. А. Изгарышев является одним из авторов нового электрохимического метода получения металлических порошков, применяемых для изготовления изделий с определенными характеристиками и для других целей в электротехнической, металлургической, химической и других отраслях промышленности. Эта работа удостоена в 1949 г. Сталинской премии.

За последние годы широко развернулись исследования Н. А. Изгарышева по разработке и выяснению механизма процессов электрохимического синтеза. Полученные им результаты по электровосстановлению щавелевой кислоты, электролизу хлоридов, по анодному получению перхлоратов и персульфатов, по катодному восстановлению нитрометана и другие внесли много ценного и нового в наши знания природы процессов электрохимического синтеза и в технологию этих процессов.

Необходимо также отметить большие заслуги Н. А. Изгарышева как ученого в создании крупной электрохимической школы в СССР. Среди учеников и последователей Н. А. Изгарышева имеются ученые, которые получили широкую известность своими работами, начатыми под руководством своего учителя. В создании и развитии электрохимии цветных металлов у нас в Союзе крупнейшие заслуги принадлежат школе Н. А. Изгарышева, которая смело бралась за решение сложных электрохимических проблем, выдвигаемых развитием промышленности. Ученики и последователи Н. А. Изгарышева шли новыми путями, внедряя в практику научные идеи своего учителя, который во всей научной деятельности всегда сочетал самостоятельность и самобытность с глубоким знанием, вниманием и уважением к успехам отечественной науки и передовым, прогрессивным заветам великих русских ученых предшествующей эпохи.

Приведенный краткий обзор научно-исследовательских работ Н. А. Изгарышева указывает на исключительно плодотворную научную деятельность его в области физической химии и электрохимии, обогатившую науку ценными открытиями и давшую промышленности много новых и совершенных технологических процессов по электроосаждению металлов и другим методам их выделения из растворов.

Н. А. Изгарышев известен также как опытнейший педагог и методист. Им вложено много труда в дело подготовки и воспитания большого числа специалистов для различных отраслей промышленности. На протяжении ряда лет он руководил кафедрами физической химии Института народного хозяйства им. Плеханова, Московского высшего технического училища, Военно-химической академии, Артиллерийской академии им. Дзержинского и в последнее время руководит кафедрой технологии электрохимических производств Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева.

Свою научную и педагогическую деятельность Н. А. Изгарышев успешно сочетает с большой общественной работой, состоя председателем или членом различных комиссий, ученых и научно-технических советов и т. д.

Советское правительство высоко оценило заслуги перед Родиной Н. А. Изгарышева, наградив его орденом Ленина, тремя орденами Трудового Красного Знамени, орденом Знак Почета и тремя медалями.

*Н. Т. Кудрявцев* и *С. В. Горбачев*

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

## VI. КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ГАЗООБРАЗНЫХ ПАРАФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛЕНА

*А. Д. Степухович, Л. С. Стальмахова и В. В. Еремин*

Настоящая работа представляет собой продолжение проводимых в нашей лаборатории исследований, посвященных изучению влияния добавок различной химической природы на кинетику распада парафиновых углеводородов и позволяющих полнее понять крекинг-процесс во всей его сложности.

До сих пор мы изучали влияние на распад парафинов молекул, содержащих двойную связь. В этой работе изучено влияние простейшего углеводорода с тройной связью — ацетилена — на распад пропана и бутанов в тех же примерно условиях, при которых изучалось влияние добавок пропилена, изобутилена и дивинила [1—6]. Ацетилен может возникать в различных количествах благодаря вторичным реакциям и может вызывать ускорение или замедление процесса распада углеводородов.

При изучении распада этана, например, оставалось невыясненным, что же тормозит распад [7]. Поскольку было показано, что распад не тормозится ни этиленом [7] (главным продуктом распада $C_2H_6$ наряду с $H_2$), ни дивинилом [6], можно было предполагать, что следы других непредельных, образующихся при распаде, например $C_2H_2$, возможно, оказывают сильное тормозящее действие на распад. Так как распад углеводородов происходит радикально-цепным путем, то воздействие $C_2H_2$ на кинетику распада может выражаться, например, в реакциях, в которые вступает ацетилен с активными центрами цепей, т. е. радикалами H или $CH_3$. Если эти реакции приводят к образованию менее реакционноспособных радикалов, то ацетилен может проявить себя как замедлитель. Механизм торможения можно представить одной из двух возможных реакций:

$$H + C_2H_2 \rightleftarrows \overline{C_2H_3}; \qquad (1)$$

$$H + C_2H_2 \rightleftarrows H_2 + C_2H, \qquad (2)$$

при условии, что радикалы $C_2H_3$ и $C_2H$ являются менее реакционноспособными, чем H.

Согласно имеющимся в литературе отрывочным данным [8] при комнатных температурах не обнаруживалось заметного присоединения атомарного водорода к ацетилену по реакции (1). Это противоречит обычному представлению о высокой реакционноспособности тройной связи при реакциях присоединения. С энергетической точки зрения, однако, реакция (1) действительно невыгодна, так как переход от тройной к двойной связи должен потребовать затраты энергии порядка нескольких десятков килокалорий. Но активность H-атома могла бы скомпенсировать эту разницу в энергиях.

В более ранних работах [9,10] констатировалось сильное каталитическое действие $C_2H_2$ на рекомбинацию H, которое сопровождалось выделением тепла и сильным высвечиванием, соответствующим полосам CH и $C_2$. Однако в конце реакции количество ацетилена оставалось неизменным. Исследование реакций ацетилена с атомами дейтерия [11] показало, что происходит почти полный обмен атомов H в молекуле $C_2H_2$. Возможно, что это имеет связь также с легкой замещаемостью водородов в $C_2H_2$ на металл.

Касаясь механизма реакции, авторы полагают [11], что тройные столкновения атомов H с молекулой ацетилена как третьим телом исключаются, и энергия активации должна быть меньше 5 ккал. Более определенными являются последующие работы

[12], в которых изучались реакции взаимодействия $C_2H_2$ с водородом методом разрядной трубки. В этих работах не было найдено продуктов гидрирования $C_2H_2$. Однако когда атомы H получались путем фотосенсибилизации ртутью, то в продуктах реакции были найдены $C_2H_6$, $C_4H_{10}$ и частично гидрогенизированный полимер. Интересно, что скорость гидрогенизации заметно увеличивается с увеличением температуры в области 25—300° С. К сожалению, при более высоких температурах данные отсутствуют. Интерпретируя полученные результаты, авторы приходят к заключению, что гидрогенизации должны предшествовать реакции образования винил-радикала:

$$H + C_2H_2 \rightarrow \overline{C_2H_3} \text{ или } H + C_2H_2 \rightarrow \overline{C_2H} + H_2;\ \overline{C_2H} + H_2 \rightarrow \overline{C_2H_3}.$$

Отсутствие гидрогенизации в опытах, поставленных по методу разрядной трубки, в этих работах объясняется тем, что в присутствии высоких концентраций атомов H реакции:

$$H + \overline{C_2H_3} \rightarrow C_2H_2 + H_2 \text{ и } H + \overline{C_2H} \rightarrow C_2H_2,$$

происходят намного быстрее, чем реакции:

$$H_2 + \overline{C_2H_3} \rightarrow C_2H_4 + H;\ \overline{C_2H_3} + H_2 \rightarrow \overline{C_2H_5};\ \overline{C_2H} + H_2 \rightarrow \overline{C_2H_3}.$$

Причем этан и бутан возникают в опытах с низкой концентрацией H-атомов путем реакций рекомбинации и диспропорционирования этил-радикалов.

Наконец, в недавней работе [13] изучалось более обстоятельно влияние $C_2H_2$ на рекомбинацию атомарного водорода, полученного путем диссоциации водорода на вольфрамовой нити. В этой работе для реакции $H + C_2H_2$ по направлениям (1) или (2) приводится значение энергии активации, равное 1,5 ккал/моль, и стерический фактор полагается равным $4 \cdot 10^{-4}$.

Приведенный выше краткий обзор работ, выполненных при низких температурах (до 300° С), дает основание предполагать, что добавки $C_2H_2$, введенные в зону реакции, могут вступать в реакции с активными центрами цепей H и $\overline{CH_3}$, образующимися при распаде углеводородов. С другой стороны, поскольку было неясным, как пойдут эти реакции при гораздо более высоких температурах (500—600° С) и как они отразятся на кинетике, параллельно с опытами по изучению распада в присутствии $C_2H_2$ был предпринят расчет стерических факторов реакций (1) и (2).

Углеводороды синтезировались и очищались обычным путем, описанным в прежних работах [4,5].

Ацетилен получался из карбида кальция и очищался дважды по способу, описанному в литературе [14].

После очистки $C_2H_2$ осушался пропусканием через $CaCl_2$, вымораживался в ловушке жидким азотом, откачивался и перепускался в эвакуированные емкости установки.

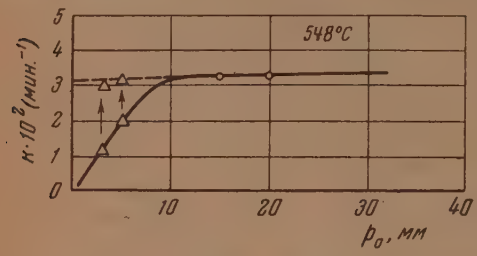
Аппаратура и методика работы оставались прежними [4, 5]. Так как $C_2H_2$ не распадается при температурах, использованных в этой работе, то его добавки заранее вводились в нагретый реактор. Затем в реактор перепускался углеводород при нужном давлении. Часть опытов с пропаном была поставлена так, что в реактор вводилась смесь углеводорода с $C_2H_2$ нужного состава.

Таблица 1

**Влияние добавок ацетилена на скорость распада пропана при 642° С**

| $p_{C_3H_8}$ мм | $p_{C_2H_2}$ мм | Процент $C_2H_2$ | Процент распада пропана | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0,5 мин. | 1 мин. | 2 мин. | 3 мин. | 4 мин. |
| 10,17 | — | — | 8,8 | 12,8 | 17,8 | 21,2 | 22,1 |
| 10,17 | 0,020 | 0,2 | 8,8 | 13,7 | 18,7 | 20,3 | 22,1 |
| 10,32 | 0,051 | 0,5 | 8,7 | 14,4 | 18,6 | — | 22,9 |
| 10,09 | 0,101 | 1,0 | 9,7 | 12,9 | 17,0 | 19,5 | 22,3 |
| 10,17 | 0,142 | 1,4 | 8,8 | 11,8 | 16,0 | 19,3 | 22,1 |
| 10,09 | 0,252 | 2,5 | 8,9 | 12,9 | 17,0 | 21,0 | 22,3 |
| 10,32 | 0,34 | 3,3 | 8,7 | 12,8 | 16,9 | 20,3 | 22,0 |
| 10,99 | 0,55 | 5,0 | 9,0 | 13,8 | 18,6 | 21,0 | 23,4 |
| 9,85 | 0,738 | 7,5 | 8,4 | 12,2 | 18,8 | 21,5 | — |
| 10,09 | 1,01 | 10,0 | 8,0 | 11,0 | 16,2 | 18,7 | 20,4 |
| 9,93 | 1,54 | 15,5 | 8,9 | 12,2 | 16,5 | 19,7 | 21,5 |

Результаты опытов по изучению распада углеводородов в присутствии добавок ацетилена даны в табл. 1—3 и на рисунке. Данные, помещенные в таблицах, показывают, что добавки ацетилена не тормозят скорости распада пропана и бутанов. Процент распада чистых углеводородов и углеводородов с примесями $C_2H_2$ одинаков в пределах ошибок измерений. Некоторое увеличение скорости распада в опытах с изобутаном при более высоких температуре и проценте $C_2H_2$ (10—20%) можно отнести, скорее, за счет возможного влияния стенок, загрязненных продуктами распада изобутана и, в частности, углеродом.




Столь же отчетливо выясняют роль $C_2H_2$ как добавки, опыты по распаду бутана с добавками $C_2H_2$ при столь низких давлениях, в области которых константа скорости, рассчитанная по уравнению реакций первого порядка, изменяется с давлением. На рисунке представлены результаты этих опытов. Как видно, ацетилен повышает величину константы скорости до значения, которое она имеет при более высоких давлениях. С точки зрения цепной теории, падение константы происходит благодаря обрыву цепей на стенках, усиливающемуся с переходом к более низким давлениям.

Таблица 2

**Влияние добавок ацетилена на скорость распада бутана при 548 и 576° С**

| $p_{C_4H_{10}}$ мм | $p_{C_2H_2}$ мм | Процент $C_2H_2$ | Процент распада бутана | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0,5 мин. | 1 мин. | 2 мин. |
| **548° С** | | | | | |
| 9,40 | — | — | 1,6 | 3,1 | 5,6 |
| 9,93 | 0,08 | 0,8 | 1,6 | 3,2 | 5,6 |
| 9,69 | 0,17 | 1,8 | 1,6 | 3,2 | 4,9 |
| 10,00 | 0,4 | 4,0 | 1,7 | 3,3 | 5,1 |
| 10,39 | 0,65 | 6,25 | 1,6 | 3,7 | 5,9 |
| 9,32 | 0,9 | 9,7 | 1,6 | 3,2 | 6,5 |
| 9,31 | 1,05 | 11,3 | 1,9 | 3,3 | 4,8 |
| **576 °С** | | | | | |
| 10,40 | — | — | 4,8 | 7,9 | 11,3 |
| 10,65 | 0,11 | 1,0 | 4,7 | 7,8 | 11,7 |
| 10,12 | 0,20 | 2,0 | 4,0 | 7,4 | 11,5 |
| 10,77 | 0,32 | 3,0 | 4,7 | 6,9 | 12,5 |
| 10,69 | 0,75 | 7,0 | 4,8 | 7,9 | 13,1 |
| 9,49 | 1,42 | 15,0 | 4,2 | 7,9 | 11,4 |
| 9,0 | 1,80 | 20,0 | 4,8 | 7,7 | 11,5 |

Таблица 3

**Влияние добавок ацетиленана скорость распада изобутана при 542° и 570° С**

| $p_{C_4H_{10}}$ мм | $p_{C_2H_2}$ мм | Процент $C_2H_2$ | Процент распада изобутана | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0,5 мин. | 1 мин. | 2 мин. |
| **542° С** | | | | | |
| 10,09 | — | — | 0,8 | 1,6 | 3,1 |
| 9,54 | 0,05 | 0,5 | 0,75 | 1,6 | 3,2 |
| 10,25 | 0,10 | 1,0 | 0,7 | 1,5 | 2,3 |
| 9,85 | 0,18 | 2,0 | 0,8 | 1,5 | 3,3 |
| 10,49 | 0,22 | 5,0 | 0,8 | 1,6 | 3,2 |
| 10,0 | 1,00 | 10,0 | 0,8 | 1,5 | 2,3 |
| 9,23 | 1,38 | 15,0 | 0,8 | 1,8 | 2,8 |
| 9,77 | 2,74 | 28,0 | 0,8 | 1,8 | 2,9 |
| **570° С** | | | | | |
| 9,69 | — | — | 2,5 | 4,2 | 5,8 |
| 9,93 | 0,05 | 0,5 | 2,4 | 4,8 | 7,3 |
| 10,25 | 0,10 | 1,0 | 2,3 | 3,9 | 7,2 |
| 10,17 | 0,31 | 3,0 | 2,3 | 3,9 | 6,3 |
| 10,49 | 0,52 | 5,0 | 2,4 | 4,1 | 6,6 |
| 10,17 | 1,02 | 10,0 | 3,4 | 5,0 | 7,5 |
| 9,4 | 1,41 | 15,0 | 2,6 | 4,2 | 7,2 |
| 10,07 | 2,01 | 20,0 | 3,3 | 5,3 | 7,9 |

Ацетилен является, с этой точки зрения, инертным газом, затрудняющим диффузию активных центров к стенкам, и потому повышается суммарная константа, выражающая квазимономолекулярность в этих условиях.

Однако ни отсутствие тормозящего влияния со стороны $C_2H_2$, ни опыты, в которых он выступает как инертный разбавитель, не доказывают

еще того, что $C_2H_2$ не взаимодействует с радикалами, развивающими цепи Действительно, теоретические расчеты, проведенные нами показали [15], что с термодинамической точки зрения реакция между H и $C_2H_2$ возможна, и радикал $\overline{C_2H_3}$, в частности, образующийся в результате присоединения H к $C_2H_2$, в условиях крекинга является устойчивым. Но, если $C_2H_3$ сам по себе активен, то он может развивать цепь с таким же успехом, как H- или $CH_3$-радикалы. Торможения в таком случае не будет, только в продуктах распада должно будет накопляться избыточное количество $C_2H_3$, эквивалентное количеству прореагировавшего с H-атомами ацетилена. Интересно было бы проверить это соображение экспериментально. С другой стороны, замена H $\overline{C_2H_3}$ радикалом в газовой смеси равносильна также уменьшению коэффициента диффузии радикала к стенке и тем самым предотвращению обрыва цепи на стенке.

Но, если даже $\overline{C_2H_3}$ является менее активным, чем H, то «пассивность» его при малых концентрациях вводимого $C_2H_2$ и при весьма малых концентрациях H в зоне распада трудно заметить, тем более на фоне резкого конкурирующего тормозящего действия самих продуктов распада углеводородов, как, например, $C_2H_6$ и изо-$C_4H_8$.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика термического распада пропана и бутанов в присутствии различных количеств ацетилена (1—20%) в качестве добавки, при давлении распадающихся углеводородов ~10 мм и различных температурах.

2. Показано, что ацетилен не снижает скорости распада углеводородов в условиях опытов и таким образом не является тормозящим продуктом.

3. Сопоставление теоретических расчетов [15] и полученных опытных результатов приводит к заключению о том, что винил-радикал в условиях крекинга обладает высокой реакционноспособностью.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила 9.VIII.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 24, 513, 1950.
2. А. Д. Степухович и А. Г. Финкель, Журн. физ. химии, 26, 1413, 1419, 1952.
3. А. Д. Степухович, ДАН, 90, 213, 1953.
4. А. Д. Степухович и Э. С. Швер, Журн. физ. химии, 27, 1013, 1953.
5. А. Д. Степухович и Г. П. Воробьева, Журн. физ. химии, 28, 1361, 1954.
6. А. Д. Степухович и Л. В. Деревенских, Журн. физ. химии, 28, 199, 1954.
7. А. И. Динцес, Д. А. Квятковский, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 7, 1754, 1937.
8. H. W. Melville a. J. C. Robb, Proc. Roy. Soc., 202, 181, 1950.
9. E. Bonhoffer u. K. Harteck, Zs. Phys. Chem., 139, 64, 1928.
10. H. Wartemberg u. G. Schultze, Zs. phys. Chem., 21, 1, 1929.
11. K. Geib u. E. W. R. Steacie, Zs. phys. Chem., 29, 215, 1935.
12. D. J. Le Roy a. E. W. R. Steacie, Journ. Chem. Phys., 12, 369, 1944.
13. J. R. Dingle a D. J. Le Roy, Journ. Chem. Phys., 18, 1632, 1950.
14. O. Conn a. G. B. Kistiakowsky, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 1868, 1939.
15. А. Д. Степухович, ДАН, 92, 127, 1953.

# К ВОПРОСУ О КИНЕТИЧЕСКОМ УРАВНЕНИИ А. В. ФРОСТА и А. И. ДИНЦЕСА

*А. Д. Степухович*

К началу тридцатых годов общим выводом из работ различных исследователей [1], в которых изучалась кинетика и механизм термического распада индивидуальных парафиновых углеводородов, явилось заключение о гомогенности и мономолекулярности распада предельных углеводородов.

Но уже в начале тридцатых годов в более тщательных исследованиях А. В. Фроста и А. И. Динцеса [2] было показано, что кинетика распада парафинов подчиняется не уравнению реакций первого порядка, а уравнению самотормозящихся с глубиной распада реакций, имеющему вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(1-x)}{1-\beta(1-x)}. \tag{1}$$

В (1) $k$ — некоторая константа (имеющая, как правило, малое значение), сохраняющая постоянство во время реакции: $\beta$ — коэффициент торможения, который в общем случае может зависеть как от природы углеводорода, так и от условий распада [3] (давления и температуры). Уравнение (1) получило название уравнения Фроста и Динцеса. Уравнение (1) можно представить в форме

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(1-x)}{A+x}, \tag{2}$$

в котором

$$K = \frac{k}{\beta} \text{ и } A = \frac{1-\beta}{\beta}.$$

В форме (2) уравнение Фроста и Динцеса весьма напоминает уравнение, которое предложил Гиншельвуд (4) для описания кинетики гетерогенно-каталитических реакций, в которых наступает замедление реакции с течением реакции благодаря избирательной адсорбции продуктов реакции на поверхности катализатора. Но так как скорость реакций термического распада парафинов, как показали многочисленные опыты [1], практически не зависит от отношения поверхности к объему, то не возникало сомнений в гомогенности этих реакций, и уравнение (1) интерпретировалось как уравнение гомогенных, самотормозящихся с течением времени реакций. Уравнение (1) в проинтегрированной форме

$$\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x} = k + \beta\frac{x}{t} \tag{3}$$

получило неоднократные подтверждения для различных углеводородов [5]. Действительно, рассчитанная по уравнению реакций первого порядка константа $k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}$ не остается постоянной, но падает с увеличением процента распада ($x$), и величины $k_1$ в зависимости от $x/t$ для отдельных углеводородов хорошо ложатся на прямые [5], наклон которых дает величину коэффициента торможения, изменяющегося приблизительно в пределах от 0,6 до ~1, практически мало зависящего от давления (кроме этана) и незначительно зависящего от температуры.

приходится удивляться, насколько хорошо выполняется уравнение (3) вплоть до больших значений $x$ (60—70%).

В последние годы в наших исследованиях по кинетике реакции термического распада индивидуальных парафинов в присутствии добавок дивинила и изобутилена [6] в случае этана была обнаружена необычайная чувствительность скорости распада к состоянию стенок реактора после обработки последних добавками в условиях их разложения.

Вместе с тем теоретические исследования Н. Н. Семенова [7] показали, что возможны стационарные цепные реакции, скорость которых может не зависеть от отношения $S/V$, при условии, если цепи начинаются и обрываются на стенках. Наконец, исследования В. М. Полторак [8] по кинетике крекинга пропана, с которыми, к сожалению, мы знакомы только по автореферату диссертации, экспериментально показывают, что цепи в случае пропана начинаются на стенках. Все это постепенно проливает новый свет на реакции распада парафинов, определяя их как гетерогенно-цепные, т. е. реакции, цепи которых не только обрываются, но и зарождаются на стенках. Реакции термического распада парафинов можно будет, вероятно, рассматривать теоретически в духе развиваемой за последнее время Н. Н. Семеновым и В. В. Воеводским [9] концепции гетерогенных цепей.

Независимо от изложенных фактов и даже несколько раньше по времени [5—10], к постепенному отказу от укоренившихся воззрений на термический распад, как на гомогенную реакцию, нас привел ряд окончившихся неудачей попыток вывести уравнение Динцеса — Фроста на основе представлений о гомогенном характере цепной реакции. Факт подчиняемости этому уравнению заведомо гетерогенной реакции вулканизации каучука [10] также вносит сомнения в обычную трактовку. Аналогичное (1) уравнение А. В. Фрост с успехом применил к описанию гетерогенно-каталитических реакций [11].

В настоящей заметке дается вывод уравнения Фроста — Динцеса на основе общей радикально-цепной схемы распада углеводородов, основывающийся на представлении о гетерогенном зарождении и гибели активных центров.

Допустим следующую схему распада:

0) $M \rightarrow 2\bar{R}_1$ . . . . . $k_0^*$

1) $\bar{R}_1 + M \rightarrow R_1H - R_2$ . . . . . $k_1$

2) $\bar{R}_2 \rightarrow M_1 + \bar{R}_2^*$ . . . . . $k_2$

3) $\bar{R}_2 + M \rightarrow \bar{R}_3 + R_2H$ . . . . . $k_3$

4) $\bar{R}_2 + X \rightarrow \bar{R}_{\text{неакт.}}$ . . . . . $k_4$

5) $\bar{R}_2 +$ стенка $\rightarrow$ адсорбат . . . . . $k_5$

Предположим, что реакция 0) зарождения радикалов является гетерогенной и протекает при давлениях, когда адсорбция молекул стенками реактора близка к насыщению. В этих условиях скорость реакции 0) будет постоянной в достаточно большом интервале изменений M и равна $k^*_0(M)_{\text{ств}} = k_0$.

Как это было в наших прежних работах [12], допускаем, что обрыв цепей в объеме происходит при столкновениях радикалов $\bar{R}_2$ с молекулами некоторого продукта реакции, концентрация которого пропорциональна количеству распавшихся молей (M) и равна ($x$).

Для скорости распада углеводорода, на основе схемы, действует уравнение

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_0 + k_1(\bar{R}_1)(M) + k_3(\bar{R}_2)(M). \qquad (4)$$

Если развитие цепи в объеме осуществляется в основном за счет радикала $\overline{R_2}$ в реакции (3), то в первом приближении

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_3(\overline{R_2})(M). \tag{5}$$

Обрабатывая вышеприведенную схему методом квазистационарных концентраций, получаем следующие выражения для концентрации радикалов $(\overline{R_1})$, $(\overline{R_2})$ и $(\overline{R_3})$:

$$(\overline{R_1}) = \frac{2k_0}{k_1(M)}; \quad (\overline{R_2}) = \frac{k_2(\overline{R_3})}{k_5 + k_4(x)} = \frac{2k_0}{k_5 + k_4(x)}; \quad (\overline{R_3}) = \frac{2k_0}{k_2}. \tag{6}$$

Подставляя (6) в (5), получаем

$$-\frac{d(M)}{dt} = \frac{2k_0k_3}{k_5 + k_4(x)}(M). \tag{7}$$

Теперь можно показать, что уравнение (7) тождественно с уравнением (2). Действительно, пусть $a$ будет начальным количеством молей углеводорода, находящихся в объеме реактора $V(=\text{const})$, и $x$ — распавшееся количество молей, которому пропорциональна концентрация тормозящего продукта $(x) = \alpha\frac{x}{V}$. Уравнение (7) можно записать в следующем виде

$$-\frac{d(M)}{dt} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{2k_0k_3\frac{a-x}{V}}{k_5 + \frac{k_4\alpha x}{V}}.$$

Положив $a = 1$, получаем для скорости распада уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2k_0k_3V(1-x)}{k_5V + k_4\alpha x},$$

которое после деления справа членов дроби на величину $k_4\alpha$ переходит в уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\frac{2k_0k_3V}{k_4\alpha}(1-x)}{\frac{k_5 \cdot V}{k_4\alpha} + x}. \tag{8}$$

Уравнение (8) является расшифрованным уравнением (2), с которым оно совпадает.

Сопоставление (8) и (2) дает для величин $A$ и $K$ в уравнении Фроста — Динцеса следующие выражения

$$A = \frac{k_5V}{k_4\alpha} \text{ и } K = \frac{2k_0k_3V}{k_4\alpha}, \tag{9}$$

которые показывают, что при фиксированных условиях $A$ и $K$ должны быть действительно постоянными, как это требуется уравнением (1), и не зависят от $x$*.

С другой стороны, можно теперь вычислить коэффициент торможения $\beta$ и константу $k$ в уравнении (1) через константы скоростей отдельных реакций и физически осмыслить эти постоянные.

Подставляя в (3) вместо $A$ его выражение через $\beta$, получаем для последнего

$$\beta = \frac{k_4\alpha}{k_5V + k_4\alpha} = \frac{1}{1 + \frac{k_5V}{k_4\alpha}} = \frac{1}{1+A}. \tag{10}$$

Выражение (10) показывает, что коэффициент торможения теоретически можно истолковать как вероятность гибели активных центров при встрече с молекулами тормозящих продуктов или долю тормозящего

* $A$ и $K$ вычисляются при $V = 1$.

Всесоюзное Объединение «МЕЖДУНАРОДНАЯ КНИГА» продолжает прием подписки на периодические издания на 1955 год.

Требуйте каталоги советских газет и журналов у местных книготорговых фирм. Через эти же фирмы просим оформить заказы на требующиеся Вам советские газеты и журналы.

---

V/O "MEZHDUNARODNAJA KNIGA" still accepts subscription orders for Soviet papers and magazines for 1955.

For catalogues please approach your local booksellers with whom you may also place your subscription orders for the papers and magazines required.

---

V/O «MEZHDUNARODNAJA KNIGA» continue à recevoir les commandes d'abonnement aux journaux et aux revues soviétiques pour l'année 1955.

Nos catalogues sont à votre disposition. Demandez-les et adressez vos commandes d'abonnement à «Mezhdunarodnaja Kniga» par l'intermédiaire des Librairies locales.

---

V/O „MEZHDUNARODNAJA KNIGA" setzt die Aufnahme der Abonnements auf die Zeitungen und Zeitschriften für das Jahr 1955 fort.

Verlangen Sie Kataloge der Sowjetzeitungen und Zeitschriften bei Ihren Buchhandlungen.

Die Zeitungen und Zeitschriften für welche Sie sich interessieren, bitten wir bei diesen Buchhandlungen zu bestellen.

---

Continúa abierta la suscripción a los periódicos y revistas soviéticos para 1955.

Nuestros catálogos están a su disposición. Dirígense Vds a V/O "MEZHDUNARODNAJA KNIGA", Moscú, 200, por intermediario de las librerías locales.

---

Внешторгиздат. Заказ № 3626/6969.

Всесоюзное Объединение «МЕЖДУНАРОДНАЯ КНИГА» продолжает прием подписки на периодические издания на 1955 год.

Требуйте каталоги советских газет и журналов у местных книготорговых фирм. Через эти же фирмы просим оформить заказы на требующиеся Вам советские газеты и журналы.

---

V/O "MEZHDUNARODNAJA KNIGA" still accepts subscription orders for Soviet papers and magazines for 1955.

For catalogues please approach your local booksellers with whom you may also place your subscription orders for the papers and magazines required.

---

V/O «MEZHDUNARODNAJA KNIGA» continue à recevoir les commandes d'abonnement aux journaux et aux revues soviétiques pour l'année 1955.

Nos catalogues sont à votre disposition. Demandez-les et adressez vos commandes d'abonnement à «Mezhdunarodnaja Kniga» par l'intermédiaire des Librairies locales.

---

V/O „MEZHDUNARODNAJA KNIGA" setzt die Aufnahme der Abonnements auf die Zeitungen und Zeitschriften für das Jahr 1955 fort.

Verlangen Sie Kataloge der Sowjetzeitungen und Zeitschriften bei Ihren Buchhandlungen.

Die Zeitungen und Zeitschriften für welche Sie sich interessieren, bitten wir bei diesen Buchhandlungen zu bestellen.

---

Continúa abierta la suscripción a los periódicos y revistas soviéticos para 1955.

Nuestros catálogos están a su disposición. Dirígense Vds a V/O "MEZHDUNARODNAJA KNIGA", Moscú, 200, por intermediario de las librerías locales.

---

Внешторгиздат. Заказ № 3626/6969.

действия ингибиторов по сравнению с суммарным торможением цепей на стенках и в объеме, при условии, если мы пренебрежем всеми другими видами обрыва цепей в объеме (рекомбинация радикалов бимолекулярным и тримолекулярным путем), чему соответствуют сравнительно низкие давления.

При этом предельное значение $\beta$ равно единице, когда мы можем пренебречь действием стенки на обрыв цепей. Обычное значение $\beta$, как известно, для различных углеводородов варьирует от 0,6 до 0,95. Например для этана $\beta$ при $p=5-7$ мм получается равным 0,6, это означает, что вероятности обрыва цепей на стенках и на молекулах ингибитора приблизительно одинаковы. С возрастанием давления $\beta$ должно возрастать, так как роль стенки как фактора обрыва уменьшается, а другие способы обрыва цепей в объеме заметно выступают лишь при более высоких давлениях.

Однако для других углеводородов $\beta$ почти не зависит от давления. С изменением диаметра сосуда $k_5$ будет изменяться, согласно Н. Н. Семенову [13], обратно пропорционально диаметру сосуда, и в малых реакторах $\beta$ будет приобретать относительно большие значения, так как с уменьшением диаметра множитель $V$ будет уменьшаться сильнее, чем возрастать само $k_5$. Величина $\beta$ должна таким образом несколько зависеть от размеров реактора, что наблюдалось нами в работе с пропаном [5].

Для константы $k$ в уравнении Фроста — Динцеса, на основании (8) и (2), получается выражение

$$k=\frac{2k_0k_3V}{k_5V+k_4\alpha}, \tag{11}$$

из которого следует малое значение самой величины $k$, поскольку величина $k_0$ гораздо меньше всех остальных констант, входящих в (11) Именно это и наблюдается на опыте. Ниже будут вычислены значения $k$ и $\beta$. Остановимся теперь на зависимости величин $\beta$ и $k$ от температуры.

Температурная зависимость $\beta$ определяется в выражении (10) зависимостью от температуры констант $k_4$, $k_5$ и $\alpha$, поскольку температура может влиять на выход продукта, тормозящего реакцию, и определяется для реактора сферической формы выражением

$$\beta=\frac{1}{1+\frac{\pi C\varepsilon d^2}{4\cdot 10^9\alpha S_4}e^{E_4/RT}}, \tag{12}$$

в котором $k_5$ заменена ее теоретическим выражением по Н. Н. Семенову [13] и $k_4$ — ее обычным выражением через стерический фактор, число столкновений и энергию активации $E_4$.

Подставляя в (12) принятые значения для $C$, $\varepsilon$ и найденные нами величины энергий активации реакций обрыва радикалов на стенках и реакции образования неактивных радикалов при встрече их с молекулами тормозящих продуктов [12] ($C_3H_6$ или изо-$C_4H_8$), а также значение $\alpha={}^1/_4$ [5], рассчитанное по данным анализа состава продуктов реакции, получаем для случая торможения пропиленом величину $\beta$ равной

$$\beta=\frac{1}{1+0{,}12\cdot 10^{\frac{-5900}{4{,}56T}}}.$$

При $T=850$°K для величины $\beta$ получается значение 0,99; тогда как по данным нашей работы [5] при 875° K получено значение $\beta=0{,}98$, и из работы Динцеса и Фроста [3] для $\beta$ получается значение 0,92 при 888°K и в реакторе других размеров*. Различие в значениях $\beta$, как под-

* Расчет $k_5$ в промежуточной между кинетической и диффузионной областями протекания реакции лучше производить по приближенным формулам В. В. Воеводского [15].

черкивалось, определяется не температурой, но разницей в размерах реакторов [5], что хорошо подтверждается опытом.

Полученная зависимость для $\beta$ показывает практически независимость коэффициента торможения от температуры, так как эта зависимость определяется в заданных условиях разницей между энергиями активации обрыва цепей на стенках и на молекулах ингибитора, последняя же мала. Кроме того, значение $\beta$ зависит не столько от природы углеводорода, сколько от природы тормозящего продукта ($C_3H_6$, изо-$C_4H_8$ и др.), так как согласно нашим представлениям в опытах по торможению мы всегда сталкиваемся с одними и теми же активными радикалами (H или $CH_3$) в случае низших парафиновых углеводородов [12] и это объясняет тот факт, что $\beta$ для различных углеводородов имеет почти одинаковое значение. Независимость $\beta$ от температуры хорошо подтверждается опытом.

Заметим, что зависимость $\beta$ от температуры может стать более заметной в тех случаях, когда $\alpha$ окажется функцией температуры. Вместе с тем выведенное выражение предсказывает заметную зависимость $\beta$ от геометрических размеров сосуда, что и наблюдалось нами на примере пропана. Для сопоставления опыта с расчетами в этом направлении мы не располагаем еще достаточными опытными данными и потому воздерживаемся от них. Зависимость $\beta$ от давления, которую удалось наблюдать только в случае этана, а именно некоторый рост с давлением (от 0,6 до 0,9) следует, повидимому, связать с возрастанием вероятности обрыва цепей на молекулах неизвестного ингибатора, действие которого, благодаря незначительным количествам его, становится более заметно с увеличением давления, когда $\alpha$ достигает заметного значения и сама есть функция давления. Кроме того, малое значение $\beta$, вероятно, связано с более заметной разницей между $E_5$ и $E_4$ в случае этана.

Что касается величины $k$ в уравнении (1), то из (11) ее можно принципиально вычислить, если известны константы скоростей процессов $k_0$, $k_3$, $k_4$ и $k_5$. После деления на $k_4\,\alpha$ получаем выражение для $k$

$$k = \frac{2\,k_0\,\dfrac{k_3 V}{k_4 \alpha}}{1 + \dfrac{k_5 V}{k_4 \alpha}}, \tag{13}$$

из которого ясно, что величина $k$ в основном определяется значением $k_0$. Если принять, что $k_3$ и $k_4$ одного порядка и учесть вычисления, проведенные для $\beta$, и постоянство $V(=1)$, то в несколько грубом приближении зависимость $k$ от температуры можно определить из упрощенного выражения (13)

$$k \approx 2\,\frac{k_0}{\alpha}$$

и для случая пропана ($\alpha = {}^1/_4$)

$$k \approx 8\,k_0.$$

После логарифмирования и дифференцирования по температуре имеем

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_0}{dT} = \frac{E_0}{RT^2},$$

т. е. температурная зависимость константы $k$ полностью определяется величиной энергии активации реакции первичного гетерогенного распада молекулы на радикалы. Эта энергия активации еще весьма велика и в простейшем случае может быть только на величину энергии адсорбции ниже, чем энергия прочности C—C связи. Однако, по сравнению с прежними рассмотрениями первичной реакции зарождения радикалов как гомогенной, теперь величина $k_0$ будет заметно большей величиной, будучи константой гетеро-

генного зарождения. Теперь, поскольку $k$ известно из опыта, можно оценить и $k_0$*. Разумеется, что касается абсолютной величины, то это будет довольно грубым приближением, так как величина $k$ должна рассчитываться на основании (13).

Но относительно температурной зависимости $k$ вывод, который был сделан, сохраняет свое значение, если только предположение о равенстве $k_3$ и $k_4$ не является чересчур грубым. Более точную зависимость $k$ от температуры мы получим, если пренебрежем в знаменателе формулы (13), по сравнению с единицей, вторым членом. Тогда

$$k \approx 2\, k_0 \frac{k_3 V}{k_4 \alpha}$$

и

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_0}{dT} + \frac{d \ln k_3}{dT} - \frac{d \ln k_4}{dT} = \frac{E_0 + E_3 - E_4}{RT^2}.$$

Теперь, если $E_3 > E_4$, то температурный коэффициент для $k$ будет бо́льшим, чем $E_0$ и, в противном случае, меньшим, чем $E_0$. Следовательно, температурная зависимость может быть более простой или сложной, смотря по тому, в каком отношении находятся между собой энергии активации процесса развития и обрыва цепей. Величина $E_0$, как указывалось при гетерогенной природе процесса зарождения радикалов также отличается от энергии прочности С—С связи в молекуле и равна эффективной энергии диссоциации, уменьшенной, по крайней мере, на теплоту простой или активированной адсорбции. Заметим, что вопрос о трактовке $k_0$, как гетерогенной константы вообще, внесет также бо́льшую ясность в количественные соотношения между цепными характеристиками реакций распада углеводородов, в частности в вопрос о длине цепи, получавшейся из расчетов обычно низкой благодаря весьма низкому значению $k_0$ в прежних расчетах.

## ВЫВОДЫ

1. Эмпирическое уравнение А. В. Фроста и А. И. Динцеса, столь универсально выполняющееся не только в случаях описания кинетики термического распада парафинов, но также при распаде некоторых диеновых углеводородов [14] и даже при процессах вулканизации каучука [10] (заведомо гетерогенных), выведено на основе радикально-цепной схемы распада, в которой стенка выступает не только как фактор обрыва цепи, но и как инициатор цепей. Таким образом уравнение (1) относится к гетерогенным реакциям, вопреки прежнему его толкованию.

2. Выведены теоретические выражения для расчета коэффициента торможения $\beta$ и константы $k$ уравнения А. В. Фроста и А. И. Динцеса и дано их толкование.

3. Показана зависимость коэффициента $\beta$ от диаметра сосуда и температуры, и проведенные расчеты по полученным формулам хорошо объясняют опытные данные для коэффициента торможения.

4. Исследована температурная зависимость эмпирической константы $k$ и получены также приближенные выражения для ее вычисления.

5. Хотя проведенные рассуждения относились к давлениям, когда стенка играет особую роль в обрыве цепей (учет реакции 5), но они распространяются также и на те случаи, когда дело осложняется учетом и других способов обрыва цепей путем двойной или тройной рекомбинации радикалов.

---

* $k_0$ можно вычислить, например, по формуле

$$k_0 = \nu\, e^{-\frac{E_{\text{дис}} - Q_{\text{адс}}}{RT}},$$

в которой $\nu$ — частота колебаний разрываемой связи (С — С), $E_{\text{дис}}$ — энергия диссоциации связи, $Q_{\text{адс}}$ — теплота адсорбции углеводорода.

6. Константу реакции зарождения радикалов в цепных схемах распада углеводородов следует рассматривать как константу скорости гетерогенной реакции.

Саратовский
государственный
университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
14.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Pease, Jour. Amer. Chem. Soc., 50, 1179, 1928; R. N. Pease a. E. S. Durgan, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 1262, 1930; R. E. Paul a. L. F. Marek, Ind. Eng. Chem., 26, 454, 1934.
2. А. И. Динцес; А. В. Фрост, ДАН, 4, 159, 1933; 5, 513, 1934.
3. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, Д. А. Квятковский, А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 7, 1754, 1937.
4. Ч. Н. Гиншельвуд, Кинетика газовых реакций, ГТТИ, 1933, стр. 155.
5. А. Д. Степухович, Журн. общ. химии, 15, 341, 1945; А. Д. Степухович, Н. Л. Князева и Н. И. Жалейко, Уч. зап. СГУ, в. хим. 21, 3, 1949.
6. А. Д. Степухович, Л. В. Деревенских, Журн. физ. химии, 28, 199, 1954.
7. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 21, 641, 1952.
8. В. А. Полторак, Автореферат канд. диссертации, 1953.
9. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 20, 673, 1951.
10. А. Д. Степухович, Журн. прикл. химии, 22, 605, 1947; А. Д. Степухович и Э. С. Швер, ДАН, 89, 1067, 1953.
11. А. В. Фрост, Вестник МГУ, 3—4, 111, 1946.
12. А. Д. Степухович, ДАН, 89, 884, 1953; 90, 213, 1953.
13. Н. Н. Семенов, Acta phys.-chim. URSS, 18, 93, 1943.
14. А. Д. Степухович, Г. И. Кац, Журн. физ. химии, 28, 1174, 1954.
15. В. В. Воеводский, Журн. физ. химии, 20, 779, 1946.

# К МЕТОДИКЕ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ — ПАР БИНАРНЫХ СИСТЕМ

*В. Б. Коган и В. М. Фридман*

Наиболее распространенный метод определения фазовых равновесий жидкость — пар бинарных систем заключается в определении равновесных составов жидкости и конденсата паровой фазы. В практике, однако, анализ растворов с достаточной степенью точности часто является затруднительным. По этой причине представляют значительный интерес методы определения фазовых равновесий жидкость — пар бинарных систем по упругостям пара растворов. Одно из важных достоинств этих методов заключается в том, что упругость пара легко поддается измерению с высокой степенью точности.

Фазовые равновесия жидкость — пар бинарных систем при постоянной температуре подчиняются уравнению Гиббса — Дюгема

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1-x)}, \tag{1}$$

где $p_1$ и $p_2$ — парциальные давления первого и второго компонентов и $x$ — содержание первого компонента в жидкости.

Решения уравнения Гиббса — Дюгема были предложены ван-Лааром [1] в форме уравнений:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{A}{\left[1 + \frac{A x}{B (1-x)}\right]^2}, \\ \ln \gamma_2 &= \frac{B}{\left[1 + \frac{B (1-x)}{A x}\right]^2}, \end{aligned} \tag{2}$$

где $\gamma_1$ и $\gamma_2$ — коэффициенты активности первого и второго компонентов, а A и B — константы; и Маргулесом [2] в форме уравнений:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^0 x \exp\left\{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3\right\}, \\ p_2 &= p_2^0 (1-x) \exp\left\{\frac{\beta_2}{2} x^2 + \frac{\beta_3}{3} x^3\right\}, \\ \beta_2 &= \alpha_2 + \alpha_3 \text{ и } \beta_3 = -\alpha_3, \end{aligned} \tag{3}$$

где $p_1^0$ и $p_2^0$ — упругости пара чистых компонентов и $\alpha_2$ и $\alpha_3$ — константы.

Из уравнений (3) следует

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} &= 2{,}303 \left\{\lg\left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_{x=0} + p_2^0\right] - \lg p_1^0\right\}, \\ \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} &= 2{,}303 \left\{\lg\left[p_1^0 - \left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_{x=1}\right] - \lg p_2^0\right\}, \end{aligned} \tag{4}$$

где $\pi$ — упругость пара смеси.

Константы $\alpha_2$ и $\alpha_3$ в уравнениях (3) или A и B в уравнениях (2) могут быть найдены из опыта путем определения $p_1$ и $p_2$, что связано с необходимостью анализа паровой фазы. Если известна упругость паров смесей во всем диапазоне концентраций, то графическим путем могут быть найдены величины $(\partial \pi / \partial x)_{x=0}$ и $(\partial \pi / \partial x)_{x=1}$ и из уравнений (4) определены константы $\alpha_2$ и $\alpha_3$. Недостатками этого приема являются необходимость определения упругости пара смесей нескольких составов и ошибки, связанные с графическим дифференцированием.

Карлсоном и Кольборном [3] был предложен метод определения фазовых равновесий жидкость — пар по кривой упругости паров смесей, заключающийся в последовательном приближении.

Принимая в первом приближении $\gamma_2 = 1$ и $\gamma_1 = 1$, по уравнениям:

$$\gamma_1 = \frac{\pi - p_2^0 (1 - x) \gamma_2}{p_1^0 x}, \qquad \gamma_2 = \frac{\pi - p_1^0 x \gamma_1}{p_2^0 (1 - x)}, \tag{5}$$

вычисляют значения $\gamma_1$ и $\gamma_2$. Затем расчет по уравнениям (5) повторяется путем подстановки значений $\gamma_1$ и $\gamma_2$, найденных при предыдущем решении. Расчет повторяется до тех пор, пока не будет получено приемлемое совпадение измеренных и рассчитанных значений упругости пара смесей ($\pi$).

Недостатком метода является произвольность исходных допущений и громоздкость расчетов. Необходимо отметить, что попытки применения нами этого метода для некоторых смесей, характеризующихся относительно большой разницей в коэффициентах активности компонентов, привели к результатам, не согласующимся с экспериментальными данными.

Н. Д. Литвиновым [4] был предложен метод определения констант $\alpha_2$ и $\alpha_3$ по уравнениям (4) при помощи экспериментальных значений упругостей пара двух смесей, близких по составу к чистым компонентам (например, $x_1 = 0{,}05$ и $x_2 = 0{,}95$). Метод основан на том, что через четыре точки, соответствующие упругости пара чистых компонентов и двух смесей, проводится кривая по интерполяционной формуле Лагранжа и при ее помощи определяются величины $(\partial\pi / \partial x)_{x=0}$ и $(\partial\pi / \partial x)_{x=1}$.

Метод, предложенный Н. Д. Литвиновым, обладает следующими недостатками. Так как упругости пара смесей с большим преобладанием в содержании одного из компонентов в большинстве практически важных случаев мало отличаются от упругостей пара чистых компонентов, то на точность результатов могут существенно влиять погрешности в измерении давления или температуры. Влияние этих погрешностей тем больше, чем меньше разница упругостей пара смесей и чистых компонентов.

Применяя уравнение интерполяционной кривой, необходимо исследовать ее на максимум и минимум, а если она должна пересечься с искомой кривой, то в расчет необходимо ввести еще одну экспериментальную точку, что существенно усложняет вычисления. Необходимо отметить также, что замена истинной кривой упругости пара интерполяционной кривой неизбежно связана с погрешностью.

Поскольку определение фазовых равновесий жидкость — пар бинарных смесей по упругостям пара является практически весьма важным, мы попытались разработать метод, свободный от недостатков, указанных выше. Предлагаемый метод основан на применении решений уравнения Гиббса — Дюгема, предложенных Маргулесом, дающих, как известно, результаты, достаточно точные для практических целей.

Применяя уравнения (3) для определения упругостей пара $\pi_{x_1}$ и $\pi_{x_2}$ двух растворов, содержащих соответственно $x_1$ и $x_2$ молярных долей первого компонента, имеем

$$\pi_{x_1} = p_1^0 x_1 \exp\left\{\frac{\alpha_2}{2}(1 - x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1 - x_1)^3\right\} + p_2^0 (1 - x_1) \exp\left\{\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} x_1^2 - \frac{\alpha_3}{3} x_1^3\right\}, \tag{6}$$

$$\pi_{x_2} = p_1^0 x_2 \exp\left\{\frac{\alpha_2}{2}(1 - x_2)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1 - x_2)^3\right\} + p_2^0 (1 - x_2) \exp\left\{\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} x_2^2 - \frac{\alpha_3}{3} x_2^3\right\}.$$

Если величины $x_1$, $x_2$, $\pi_{x_1}$ и $\pi_{x_2}$ известны, то уравнения (6) представляют собой систему уравнений, которые могут быть решены относительно $\alpha_2$ и $\alpha_3$ методами номографии, как это будет показано ниже.

Так как при одинаковой абсолютной погрешности измерения давления и температуры относительная погрешность уменьшается с увеличением разницы упругостей пара смесей и чистых компонентов, мы приняли состав смесей равным $x_1 = {}^1/_3$ и $x_2 = {}^2/_3$ молярных долей. Для этого случая выполнение указанного выше требования наиболее вероятно.

Подставляя принятые значения $x_1$ и $x_2$ в уравнения (6) и введя новые переменные

$$y = e^{1/12\alpha_2},\ v = e^{1/6\alpha_3} \text{ и } u = vy,$$

после преобразований получаем:

$$\begin{aligned} \pi_{1/3} &= \frac{1}{3} p_1^0 u^4 v^4 + \frac{2}{3} p_2^0 u v^{2,5}, \\ \pi_{2/3} &= \frac{2}{3} p_1^0 u + \frac{1}{3} p_2^0 u^4 v^6. \end{aligned} \tag{7}$$

После введения параметров $a = \frac{\pi_{1/3}}{p_1^0}$, $b = \frac{\pi_{2/3}}{p_2^0}$ и $\varepsilon = \frac{p_2^0}{p_1^0}$ уравнения (7) преобразуются к виду:

$$a = \frac{1}{3} u^4 v^4 + \frac{2}{3} \varepsilon u v^{2,5}, \tag{8а}$$

$$b = \frac{2}{3} \frac{u}{\varepsilon} + \frac{1}{3} u^4 v^6. \tag{8б}$$

Вводя новую переменную $z = u / \varepsilon$, из уравнения (8б) получаем

$$v = u^{-3/8} (3b - 2z)^{1/4}. \tag{9}$$

Подставляя значение $v$ из уравнения (9) в уравнение (8а), после преобразований имеем

$$3a\varepsilon^{-1/3} = \varepsilon z^{4/3} (3b - 2z)^{2/3} + 2z^{-3/3} (3b - 2z)^{5/12}. \tag{10}$$

Уравнение (10) может быть решено в виде номограммы с бинарным полем. При $b = \text{const}$ уравнение (10) является уравнением четвертого номографического порядка типа Коши [5].

Номограмма этого уравнения состоит из двух параллельных шкал величин $\varepsilon$ и $A = 3a\varepsilon^{-1/3}$ и криволинейной шкалы величины $z$. Уравнение шкалы $z$ описывается следующими выражениями:

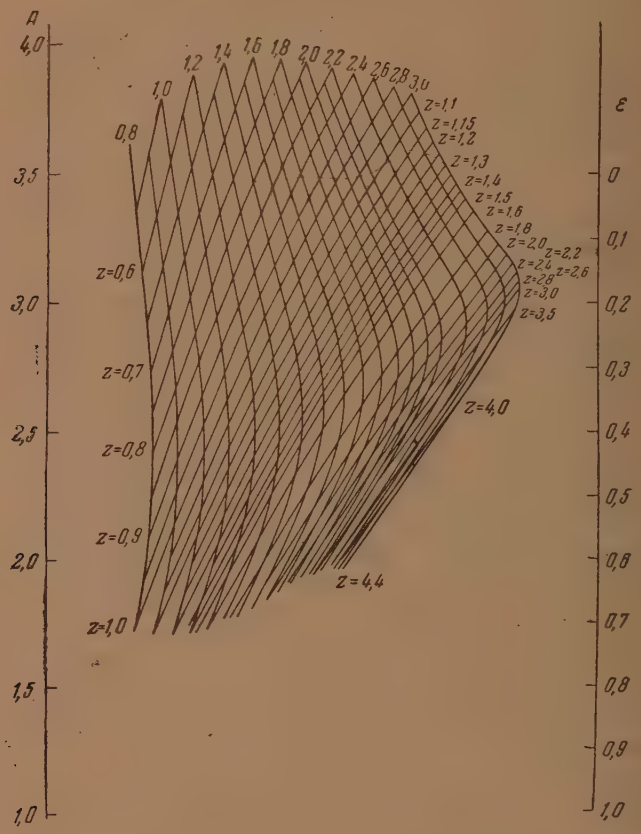
$$\begin{aligned} M &= \frac{B}{1 - \frac{\mu_\varepsilon}{\mu_A} z^{-4/3} (3b - 2z)^{-2/}}; \\ N &= \frac{\omega - 2\mu_\varepsilon z^{-2} (3b - 2z)^{-1/4}}{1 - \frac{\mu_\varepsilon}{\mu_A} z^{-4/3} (3b - 2z)^{-}}, \end{aligned} \tag{11}$$

где B — расстояние между шкалами величин A и $\varepsilon$, $\mu_\varepsilon$ и $\mu_A$ — масштабы величин $\varepsilon$ и A, $\omega$ — расстояние от начала шкалы величины $\varepsilon$ до оси абсцисс, а M и N — координаты точек шкалы $z$.

На рис. 1 изображена номограмма, построенная в следующих пределах изменения величин: $\varepsilon = 0 \div 1{,}0$, $A = 1 \div 4$ и $b = 0{,}8 \div 3{,}0$. Как видно из рисунка, удобство пользования номограммой заключается в необходимости только однократного наложения линейки для определения величины $z$, что сводит до минимума ошибки, связанные с графическим расчетом. Поскольку выбор масштабов $\mu_A$ и $\mu_\varepsilon$ ничем не ограничен, графическое определение величины $z$ может быть произведено практически с любой степенью точности. Для практического использования нами была рассчитана и построена номограмма при выборе $B = 500$ мм, $\mu_\varepsilon = -500$ и $\mu_A = 200$, на которой значения величины $b$ были нанесены через 0,1, а величины $z$ через 0,05.

При практических расчетах отдельные участки номограммы вычерчивались в значительно укрупненном масштабе, дававшем возможность определять величины $z$ с точностью до 0,01. Это обеспечивало достаточную точность при расчете констант $\alpha_2$ и $\alpha_3$.

Таким образом предлагаемый метод определения фазовых равновесий жидкость — пар бинарных смесей складывается из экспериментального нахождения упругостей пара чистых компонентов и двух смесей ($x_1 = {}^1/_3$ и $x_2 = {}^2/_3$ молярных долей), отыскания по номограмме величины $z$ и последующего расчета констант $\alpha_2$ и $\alpha_3$ по приведенным выше уравнениям.




Затраты времени на вычерчивание номограммы вполне оправдывают себя, так как однажды изготовленная номограмма может быть использована для практически неограниченного числа определений.

Для проверки предлагаемого метода были произведены расчеты по данным Завидского [6] для систем: бензол + дихлорэтан, четыреххлористый углерод + бензол, иодистый этил + этилацетат, метиловый спирт + сероуглерод и ацетон — хлороформ и по данным М. С. Вревского [7] для системы этиловый спирт + вода при 39,76° и 54,81°С.

В табл. 1 и 2 приведены рассчитанные и экспериментальные значения парциальных $p_1$ и $p_2$ и общих $\pi$ давлений.

В табл. 1 приведены также величины, рассчитанные Завидским. Как видно из табл. 1 и 2, согласие величин, рассчитанных по предлагаемому методу и измеренных экспериментально, получается вполне удовлетворительным.

Таблица 1

| Система | Состав раствора в мол. % | Экспериментальные данные | | | Рассчитанные Завидским [6] | | | Рассчитанные нами по номограмме | | | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $p_1$ | $p_2$ | $\pi$ | $p_1$ | $p_2$ | $\pi$ | $p_1$ | $p_2$ | $\pi$ | |
| Бензол + дихлорэтан при 49,99° | 20+80 | 53,5 | 188,9 | 242,4 | 53,6 | 189,0 | 242,6 | 53,2 | 188'4 | 241,6 | Система подчиняется закону Рауля |
| | 50+50 | 133,8 | 118,2 | 252,0 | 134,0 | 118,1 | 252,1 | 134,7 | 117,0 | 251,7 | |
| | 80+20 | 216,3 | 45,7 | 262,0 | 214,4 | 47,2 | 261,6 | 214,9 | 47,2 | 262,1 | |
| Четыреххлористый углерод + бензол при 49,99° | 20+80 | 66,9 | 216,0 | 282,9 | 67,8 | 215,7 | 283,5 | 65,8 | 213,6 | 279,4 | Небольшое положительное отклонение от закона Рауля |
| | 50+50 | 159,9 | 138,8 | 298,7 | 159,8 | 139,0 | 298,8 | 162,4 | 134,9 | 297,3 | |
| | 80+20 | 250,0 | 58,1 | 308,1 | 248,2 | 58,6 | 306,8 | 249,7 | 58,7 | 308,4 | |
| Иодистый этил+этилацетат при 49,99° | 20+80 | 91,5 | 229,0 | 320,5 | 92,9 | 226,9 | 319,8 | 90,6 | 225,7 | 316,3 | Положительное отклонение от закона Рауля |
| | 50+50 | 197,0 | 156,7 | 353,7 | 200,6 | 153,8 | 354,4 | 201,6 | 151,0 | 352,6 | |
| | 80+20 | 288,7 | 74,8 | 363,5 | 289,6 | 74,6 | 364,2 | 290,3 | 74,0 | 364,3 | |
| Метиловый спирт + сероуглерод при 35,17° | 20+80 | 214,3 | 444,1 | 658,4 | 223,5 | 434,0 | 657,5 | 221,6 | 432,5 | 654,1 | Большое положительное отклонение от закона Рауля |
| | 50+50 | 358,6 | 342,4 | 701,0 | 360,5 | 341,4 | 701,9 | 362,7 | 337,7 | 700,4 | |
| | 80+20 | 482,3 | 186,2 | 668,5 | 482,8 | 185,9 | 668,7 | 483,3 | 187,9 | 671,2 | |
| Ацетон + хлороформ при 35,17° | 20+80 | 37,5 | 224,4 | 261,9 | 39,5 | 224,3 | 263,8 | 37,9 | 218,9 | 256,8 | Отрицательное отклонение от закона Рауля |
| | 50+50 | 141,1 | 113,3 | 254,4 | 143,7 | 115,0 | 258,7 | 143,1 | 113,7 | 256,8 | |
| | 80+20 | 269,1 | 35,3 | 304,4 | 269,2 | 34,8 | 304,0 | 269,5 | 33,6 | 303,1 | |

Таблица 2

| Система | Содержание этилового спирта в растворе в мол. % | Экспериментальные данные Вревского [7] | | | Рассчитанные нами по номограмме | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $p_1$ | $p_2$ | $\pi$ | $p_1$ | $p_2$ | $\pi$ |
| Этиловый спирт + вода при 39,76° | 15,48 | 55,8 | 45,4 | 101,2 | 52,2 | 48,0 | 100,2 |
| | 23,33 | 63,81 | 44,8 | 108,6 | 63,0 | 46,0 | 109,0 |
| | 36,77 | 73,36 | 42,34 | 115,7 | 73,9 | 43,0 | 116,9 |
| | 48,08 | 81,9 | 40,0 | 121,9 | 81,0 | 40,2 | 121,2 |
| | 60,89 | 90,08 | 35,22 | 125,3 | 89,6 | 35,5 | 125,1 |
| | 77,96 | 105,0 | 24,2 | 129,2 | 103,3 | 24,7 | 128,0 |
| | 93,90 | 123,6 | 7,9 | 131,5 | 122,1 | 8,1 | 130,2 |
| Этиловый спирт + вода при 54,81° | 21,20 | 130,6 | 97,5 | 228,1 | 127,3 | 99,9 | 227,2 |
| | 26,71 | 139,7 | 97,6 | 237,3 | 139,2 | 97,2 | 236,4 |
| | 36,98 | — | — | 247,5 | 154,8 | 92,4 | 247,2 |
| | 47,88 | 168,2 | 88,4 | 256,6 | 169,5 | 86,6 | 256,1 |
| | 61,67 | 191,3 | 74,4 | 265,7 | 189,6 | 75,4 | 265,0 |
| | 77,65 | — | — | 273,2 | 219,7 | 53,0 | 272,7 |
| | 91,45 | 252,3 | 23,6 | 275,9 | 252,3 | 23,1 | 275,4 |

Таблица 3

| $z$ | $b = 0,8$ | | $b = 1,0$ | | $b = 1,2$ | | $b = 1,4$ | | $b = 1,6$ | | $b = 1,8$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | M | N | M | N | M | N | M | N | M | N | M | N |
| 0,5 | 82,8 | 725,0 | 100,6 | 817,8 | | | | | | | | |
| 0,6 | 93,0 | 624,0 | 115,2 | 714,1 | 133,1 | 780,6 | | | | | | |
| 0,7 | 99,6 | 545,7 | 126,9 | 638,2 | 148,0 | 703,3 | 165,3 | 753,0 | 179,9 | 792,7 | | |
| 0,8 | 101,9 | 479,4 | 135,5 | 579,0 | 160,2 | 645,3 | 179,8 | 694,4 | 196,0 | 732,5 | 209,9 | 763,5 |
| 0,9 | 99,1 | 416,8 | 140,9 | 529,8 | 169,8 | 599,8 | 191,9 | 649,5 | 209,8 | 687,3 | 224,7 | 717,5 |
| 1,0 | 89,2 | 349,2 | 142,9 | 485,7 | 176,8 | 562,0 | 201,8 | 613,8 | 221,4 | 652,2 | 237,4 | 682,1 |
| 1,1 | | | 140,7 | 442,7 | 181,2 | 529,0 | 209,4 | 584,4 | 231,0 | 624,1 | 248,3 | 654,4 |
| 1,2 | | | 133,1 | 396,4 | 182,7 | 498,3 | 215,6 | 560,2 | 238,8 | 600,7 | 257,4 | 632,0 |
| 1,3 | | | 117,8 | 340,1 | 181,0 | 467,7 | 218,5 | 535,9 | 244,8 | 580,8 | 265,0 | 613,4 |
| 1,4 | | | | | 175,3 | 434,5 | 219,7 | 513,7 | 249,3 | 562,9 | 271,1 | 597,4 |
| 1,5 | | | | | 164,1 | 395,5 | 218,4 | 491,2 | 252,0 | 546,2 | 275,9 | 583,3 |
| 1,6 | | | | | 144,4 | 344,2 | 214,0 | 466,8 | 253,0 | 530,0 | 279,3 | 570,2 |
| 1,7 | | | | | | | 205,8 | 438,7 | 252,0 | 513,0 | 281,5 | 557,9 |
| 1,8 | | | | | | | 191,9 | 403,3 | 248,6 | 494,7 | 282,2 | 545,6 |
| 1,9 | | | | | | | 169,1 | 354,5 | 242,4 | 473,7 | 281,4 | 532,6 |
| 2,0 | | | | | | | | | 232,4 | 448,2 | 278,9 | 518,6 |
| 2,1 | | | | | | | | | 216,7 | 415,1 | 274,2 | 502,8 |
| 2,2 | | | | | | | | | 191,6 | 367,8 | 266,8 | 483,8 |
| 2,3 | | | | | | | | | | | 255,7 | 460,2 |
| 2,4 | | | | | | | | | | | 238,8 | 428,5 |
| 2,5 | | | | | | | | | | | 212,1 | 382,3 |

Отклонения расчетных значений от экспериментальных не превышают соответствующих величин, полученных Завидским.

Поскольку построение номограммы связано с довольно трудоемкой вычислительной работой, ниже приводятся рассчитанные по уравнениям (11) табл. 3 и 4, по которым может быть построена номограмма. При необходимости увеличения масштаба отдельных участков номограммы значения M и N, приведенные в таблицах, должны быть увеличены в соответствующее число раз.

Таблица 4

| z | b = 2,0 | | b = 2,2 | | b = 2,4 | | b = 2,6 | | b = 2,8 | | b = 3,0 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | M | N | M | N | M | N | M | N | M | N | M | N |
| 0,8 | 221,8 | 789,2 | | | | | | | | | | |
| 0,9 | 237,5 | 742,1 | 248,6 | 762,8 | | | | | | | | |
| 1,0 | 251,0 | 706,3 | 262,5 | 726,1 | 272,8 | 743,1 | 281,7 | 757,6 | | | | |
| 1,1 | 262,6 | 678,5 | 274,7 | 698,1 | 285,2 | 714,6 | 294,4 | 728,5 | 302,6 | 740,6 | | |
| 1,2 | 272,5 | 656,3 | 285,1 | 675,9 | 296,0 | 692,2 | 305,4 | 705,2 | 313,7 | 717,6 | 321,1 | 727,7 |
| 1,3 | 281,0 | 638,4 | 294,2 | 658,2 | 305,3 | 674,3 | 315,0 | 688,1 | 323,5 | 699,5 | 330,2 | 709,4 |
| 1,4 | 288,2 | 623,3 | 302,0 | 643,5 | 313,6 | 660,0 | 323,4 | 673,4 | 332,0 | 684,9 | 339,4 | 694,7 |
| 1,5 | 294,1 | 610,4 | 308,7 | 631,4 | 320,6 | 648,0 | 330,7 | 661,6 | 339,4 | 672,7 | 347,0 | 682,9 |
| 1,6 | 299,0 | 599,1 | 314,3 | 621,0 | 326,7 | 637,9 | 337,1 | 651,7 | 346,0 | 663,5 | 353,7 | 673,2 |
| 1,7 | 302,7 | 588,7 | 319,0 | 611,6 | 332,0 | 629,3 | 342,7 | 643,5 | 351,7 | 655,2 | 359,2 | 664,8 |
| 1,8 | 305,4 | 579,1 | 322,8 | 603,3 | 336,5 | 621,9 | 347,5 | 636,5 | 356,8 | 648,3 | 364,7 | 657,9 |
| 1,9 | 307,1 | 569,7 | 325,8 | 595,6 | 340,1 | 615,0 | 351,7 | 630,2 | 361,9 | 642,2 | 369,2 | 652,4 |
| 2,0 | 307,7 | 560,1 | 327,9 | 588,1 | 343,2 | 608,8 | 355,2 | 624,6 | 365,1 | 637,2 | 373,3 | 647,5 |
| 2,1 | 307,1 | 550,1 | 329,2 | 580,9 | 345,5 | 602,8 | 358,2 | 619,4 | 368,4 | 632,6 | 376,9 | 643,1 |
| 2,2 | 305,1 | 539,2 | 329,7 | 573,5 | 347,2 | 597,1 | 360,7 | 614,7 | 371,1 | 627,9 | 379,8 | 639,0 |
| 2,3 | 301,5 | 527,0 | 329,2 | 565,6 | 348,2 | 591,5 | 362,5 | 610,0 | 373,6 | 624,2 | 382,6 | 635,3 |
| 2,4 | 296,0 | 512,6 | 327,7 | 557,0 | 348,6 | 585,4 | 363,9 | 605,4 | 375,6 | 620,4 | 385,0 | 632,4 |
| 2,5 | 287,9 | 495,2 | 325,0 | 547,5 | 348,3 | 579,2 | 364,7 | 600,8 | 377,1 | 616,7 | 386,8 | 629,1 |
| 2,6 | 276,0 | 472,8 | 320,8 | 536,3 | 347,1 | 572,3 | 365,0 | 596,1 | 378,2 | 613,1 | 388,4 | 626,1 |
| 2,7 | 258,4 | 442,4 | 314,7 | 523,1 | 345,0 | 564,7 | 364,7 | 591,0 | 378,8 | 609,3 | 389,7 | 623,2 |
| 2,8 | 230,8 | 397,1 | 306,1 | 506,6 | 341,7 | 556,0 | 363,7 | 585,5 | 379,1 | 605,5 | 390,5 | 620,1 |
| 2,9 | | | 293,8 | 485,3 | 337,1 | 545,7 | 362,1 | 579,4 | 378,8 | 601,3 | 391,1 | 617,0 |
| 3,0 | | | 275,9 | 456,0 | 330,7 | 533,3 | 359,6 | 572,4 | 378,1 | 596,9 | 391,3 | 613,9 |
| 3,1 | | | 247,6 | 411,5 | 322,0 | 517,7 | 356,0 | 564,3 | 377,0 | 592,2 | 391,1 | 610,4 |
| 3,2 | | | | | 309,5 | 497,3 | 351,2 | 554,7 | 374,8 | 586,2 | 390,5 | 606,7 |
| 3,3 | | | | | 291,5 | 466,1 | 344,7 | 543,0 | 372,0 | 579,9 | 389,5 | 602,7 |
| 3,4 | | | | | 263,0 | 425,5 | 335,8 | 528,2 | 368,3 | 572,3 | 387,9 | 598,1 |
| 3,5 | | | | | | | 323,4 | 508,6 | 363,3 | 563,3 | 385,7 | 593,0 |
| 3,6 | | | | | | | 305,4 | 481,2 | 356,8 | 552,1 | 382,8 | 586,8 |
| 3,7 | | | | | | | 277,0 | 438,7 | 348,0 | 538,1 | 379,0 | 579,9 |
| 3,8 | | | | | | | 215,0 | 350,7 | 335,7 | 519,2 | 373,9 | 571,2 |
| 3,9 | | | | | | | | | 318,0 | 492,6 | 367,4 | 560,5 |
| 4,0 | | | | | | | | | 289,8 | 451,2 | 358,7 | 547,1 |
| 4,1 | | | | | | | | | 236,5 | 373,2 | 346,7 | 529,0 |
| 4,2 | | | | | | | | | | | 329,3 | 503,4 |
| 4,3 | | | | | | | | | | | 306,1 | 470,1 |
| 4,4 | | | | | | | | | | | 248,2 | 385,9 |

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод расчета фазовых равновесий жидкость — пар по упругости пара, основанный на решениях уравнения Гиббса — Дюгема, предложенных Маргулесом. Данный метод требует экспериментального определения упругостей пара чистых компонентов и всего лишь двух смесей, содержащих $^1/_3$ и $^2/_3$ молярных долей одного из компонентов.

Предлагаемый метод проверен по экспериментальным данным М. С. Вревского и Завидского и обнаружил хорошее согласие с этими данными.

2. Рассчитана и построена номограмма, обеспечивающая надлежащую точность и простоту вычислений.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
29.XII.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. van Laar, Zs. phys. Chem., 72, 723, 1910.
2. M. Margules, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Klasse, 104, 1243, 1895.
3. H. C. Carlson a. A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem., 34, 581, 1942.
4. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 13, 119, 1939; 14, 562, 1940.
5. Н. А. Глаголев, Справочник по номографии. ОНТИ, Москва — Ленинград, 1937.
6. J. Zawidzki, Zs. phys. Chem., 35, 129, 1900.
7. М. С. Вревский. Работы по теории растворов. Изд-во АН СССР, 1953.

# ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*В. В. Фомин*

Ранее, при анализе зависимости теплот образования галогенидов различных элементов от их положения в периодической системе, нами [1] было показано, что для элементов с одинаковой валентностью, а также, повидимому, близкими радиусами атомов или ионов и одинаковой поляризуемостью, справедливо следующее уравнение:

$$\frac{Q_{\text{АГ}_n'} - Q_{\text{АГ}_n''}}{Q_{\text{АГ}_n''} - Q_{\text{АГ}_n'''}} = \frac{Q_{\text{ВГ}_n'} - Q_{\text{ВГ}_n''}}{Q_{\text{ВГ}_n''} - Q_{\text{ВГ}_n'''}}. \tag{1}$$

В этом уравнении $Q$ — теплоты образования галогенидов элементов А и В для галогенов Г, последовательно расположенных в периодической системе. Теплоты образования брались для элементов и их соединений в том состоянии, в котором они находятся при 18° С. из справочника Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. [2].

Более подробное изучение изменения величин

$$\frac{Q_{\text{АГ}_n'} - Q_{\text{АГ}_n''}}{Q_{\text{АГ}_n''} - Q_{\text{АГ}_n'''}} = \Delta, \tag{2}$$

для различных элементов А показало существование определенной зависимости от их положения в периодической системе. Она имеет свое физическое обоснование, подтверждающее сделанный ранее вывод об условии равенства $\Delta$ для двух элементов.

Энергия кристаллической решетки $U$ может быть, например, для галогенидов найдена из уравнения

$$U = Q + S + I + z_{\text{к}}\left(\frac{D}{2} - E\right) + \frac{z_{\text{к}} S_{\text{г}}}{2}, \tag{3}$$

в котором $Q$ — теплота образования (из галогенов в их стандартном состоянии и металла), $S$ — теплота испарения металла, $I$ — энергия его ионизации, $S_{\text{г}}$ — теплота испарения, $D$ — энергия диссоциации моля и $E$ — сродство к электрону грамм-атома галогена, $z_{\text{к}}$ — число атомов галогена в молекуле галогенида (заряд катиона).

Из этого уравнения следует, что

$$\Delta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2 - Q_3} = \frac{U_1 - U_2 + z_{\text{к}}\left[\left(\frac{D_2}{2} - E_2\right) - \left(\frac{D_1}{2} - E_1\right) + \frac{1}{2}(S_{\text{г}}' - S_{\text{г}}')\right]}{U_2 - U_3 + z_{\text{к}}\left[\left(\frac{D_3}{2} - E_3\right) - \left(\frac{D_2}{2} - E_2\right) + \frac{1}{2}(S_{\text{г}}''' - S_{\text{г}}'')\right]}, \tag{4}$$

где в квадратные скобки заключены члены, величина которых не зависит от природы элемента А. Если воспользоваться энергиями диссоциации и сродством к электрону, приведенными Райсом [3], а теплоту испарения брома принять равной 7,4 ккал/моль, то уравнение (4) для фторидов, хлоридов и бромидов принимает вид:

$$\Delta_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2 - Q_3} = \frac{U_1 - U_2 + 4{,}8\, z_{\text{к}}}{U_2 - U_3 + 3{,}4\, z_{\text{к}}}. \tag{5}$$

Коэффициенты у $z_к$ в этом уравнении определены с ошибкой, так как величины сродства к электрону у различных авторов значительно отличаются между собой.

Для хлоридов, бромидов и иодидов, принимая теплоту возгонки иода равной 14,8 ккал/моль

$$\Delta_2 = \frac{U_2 - U_3 + 3{,}4\, z_к}{U_4 - U_3 + 6{,}2\, z_к}. \qquad (6)$$

А. Ф. Капустинский [4] показал, что энергия кристаллической решетки в первом приближении может быть вычислена по уравнению:

$$U = 256\, \frac{\Sigma_n z_к z_а}{d}\, \frac{\text{кал}}{\text{моль}}, \qquad (7)$$

где $\Sigma_n$ — число атомов в «химической молекуле», $z_к$ и $z_а$—заряды катиона и аниона, $d$ — расстояние между их центрами.

В дальнейшем эта формула была А. Ф. Капустинским [5] уточнена в связи с развитием теории кристаллической решетки Борном и Майером [6], но, как показал С. А. Барков [7], это не повысило точности вычислений, а поэтому мы воспользуемся уравнением (7), расчеты с которым проще, чем с другими.

Из уравнений (5), (6) и (7) следует, что для галогенидов

$$\Delta_1 = \frac{d_2 - d_1 + \dfrac{0{,}019\, d_1 d_2}{\Sigma_n}}{d_3 - d_2 + \dfrac{0{,}013\, d_2 d_3}{\Sigma_n}}\, \frac{d_3}{d_1} \qquad (8)$$

$$\Delta_2 = \frac{d_3 - d_2 + \dfrac{0{,}013 d_2 d_3}{\Sigma_n}}{d_4 - d_3 + \dfrac{0{,}024\, d_3 d_4}{\Sigma_n}}\, \frac{d_4}{d_3}. \qquad (9)$$

Приведенные уравнения показывают, что $\Delta$ является функцией межатомных расстояний, которые закономерно меняются в группе, а при равных расстояниях значения $\Delta$ для двух элементов должны быть равны, изменяясь лишь в связи с отличием действительной энергии кристаллической решетки от вычисленной по уравнению (7).

В табл. 1 приведены значения $\Delta$ для галогенидов щелочных металлов, вычисленные по уравнениям (8) и (9) и из теплот образования. Из таб-

Таблица 1

**Сравнения значений $\Delta$ для щелочных металлов**

| Элемент | $\Delta_1$ | | $\Delta_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| | по уравнению (8) | из теплот образования | по уравнению (9) | из теплот образования |
| Li | 3,63* | 3,45 | 0,75 | 0,74 |
| Na | 3,43* | 3,25 | 0,64 | 0,67 |
| K | 3,08* | 3,00 | 0,65 | 0,70 |
| Rb | 3,25**<br>2,86* | 3,02 | 0,61<br>0,67 | 0,63 |
| Cs | 3,41** | 2,95 | 0,63 | 0,62 |

* Межатомные расстояния взяты из книги Райса [3].

** Межатомные расстояния взяты из книги Б. Ф. Ормонта [8]. Последний для RbCl дает 3,20; Райс 3.27 Å.

лицы хорошо виден характер изменения Δ, вычисленной из теплот образования, и зависимость результатов вычислений от погрешности в межатомных расстояниях (Δ для рубидия) и, повидимому, от приближенного характера уравнения (7).

Однако даже такие большие ошибки, как для $\Delta_1$ цезия (16% от действительного значения), вызывают относительно малые погрешности в теплотах образования при их вычислении при помощи найденного значения Δ. Например, если требуется определить теплоту образования фторида цезия по известным теплотам образования хлорида и бромида, то, приняв $\Delta_1 = 3{,}41$, получаем 135,5 ккал/моль, вместо 131,7 (ошибка менее 3%). Повторяя подобное вычисление для хлорида и бромида, находим, соответственно, 105,4 и 98,8 ккал/моль, при экспериментальных значениях 106,3 и 97,7. В этом случае ошибка $\sim 1\%$.

Если теплоты образования малы и незначительно отличаются друг от друга, то при вычислении возможны большие ошибки. Например, для галогенидов одновалентной меди из межатомных расстояний [8] $\Delta_1 = 4{,}49$, $\Delta_2 = 0{,}75$, а из теплот образования 3,32 и 0,51. В этом случае разница вызвана, повидимому, расхождением величины энергии кристаллической решетки, рассчитанной по уравнению Борна — Майера, с экспериментальными данными [9]. Вычисление, подобное описанному для цезия, приводит к теплотам образования фторида, хлорида и бромида одновалентной меди, равным 56,4; 35,4 и 28,1 при экспериментальных величинах 50; 32,1 и 26,7 ккал/моль. Из $\Delta_2$ для хлорида, бромида и иодида получается 34,7; 29,8 и 19,2, вместо 32,1; 26,7 и 16,1 ккал/моль.

В уравнении (7) А. Ф. Капустинским, вместо межатомного расстояния, дана сумма «кристаллических» радиусов аниона и катиона. В табл. 2 приведены значения Δ для некоторых элементов, вычисленные при помощи такой суммы. Радиусы всех ионов были взяты из книги Эванса [10], за исключением радиуса иона иода, взятого из книги Паулинга [11].

Таблица 2

**Сравнение значений Δ для некоторых элементов**

| Элемент | $\Delta_1$ | | $\Delta_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| | по уравнению (8) из суммы радиусов | из теплот образования | по уравнению (9) из суммы радиусов | из теплот образования |
| Be | 4,14 | — | 0,79 | 0,83 |
| Mg | 3,85 | 3,76 | 0,80 | 0,79 |
| Ca | 3,53 | 3,51 | 0,73 | 0,84 |
| Sr | 3,46 | 3,38 | 0,77 | 0,77 |
| Ba | 3,43 | 3,32 | 0,70 | 0,70 |
| Ni * | 3,85 | 3,83 | 0,80 | 0,70 |
| Zn | 3,68 | 3,64 | 0,75 | 0,82 |
| Co | 3,66 | — | 0,74 | 0,80 |
| $Cu^{I}$ | — | 3,92 | — | 0,66 |
| $Pb^{II}$ | — | 3,88 | — | 0,82 |
| Al | 4,00 | 3,70 | 0,75 | 0,88 |
| $Pt^{IV}$ | — | — | — | 0,98 |

* Радиус иона $Ni^{+2}$ равен радиусу иона $Mg^{+2}$.

Так как теплоты плавления и испарения галогенидов одного элемента относительно мало разнятся друг от друга, то значения Δ не очень зависят от физического состояния галогенидов. Так, $\Delta_1$ для жидких галогенидов мышьяка при вычислении из теплот образования равно 3,88, а

газообразных галогенидов бора — 3,91; $\Delta_2$ для соединений мышьяка равно 1,0.

Средние значения $\Delta$, вычисленные из экспериментальных величин, приведенных в табл. 1 и 2, а также в тексте, равны:

для одновалентных элементов: $\Delta_1 = 3{,}2 \pm 0{,}3$, $\Delta_2 = 0{,}64 \pm 0{,}10$;
для двухвалентных элементов: $\Delta_1 = 3{,}6 \pm 0{,}3$, $\Delta_2 = 0{,}78 \pm 0{,}08$;
для трехвалентных элементов: $\Delta_1 = 3{,}8$, $\Delta_2 = 0{,}94 \pm 0{,}06$.

В табл. 3 приведены результаты вычисления теплот образования некоторых соединений при помощи найденных значений $\Delta$ и приведенных величин.

Таблица 3

**Вычисление теплот образования некоторых галогенидов**

| Галогенид | Принятое значение | | Вычисленная теплота образования (ккал/моль) [1] | Экспериментальная теплота образования (ккал/моль) [2] |
|---|---|---|---|---|
| | $\Delta_1$ | $\Delta_2$ | | |
| TlCl | — | $0{,}64 \pm 0{,}1$ | $48{,}2 \pm 1{,}0$ [3] | $49{,}1 \pm 0{,}4$ |
| TlF | $3{,}2 \pm 0{,}3$ | — | $69{,}6 \pm 2{,}0$ | [65 ± 5] |
| $BeF_2$ | $3{,}9 \pm 0{,}2$ [4] | — | $242 \pm 7$ | [227 ± 5] |
| $CrBr_2$ | — | $0{,}8 \pm 0{,}1$ | $86 \pm 2$ [5] | [74 ± 5] |
| $CrF_2$ | $3{,}6 \pm 0{,}3$ | — | $164 \pm 5$ | 152 [6]; 182 |
| $CoF_2$ | $3{,}6 \pm 0{,}2$ [4] | — | $168 \pm 4$ [7] | 158 ± 1 |
| $SnF_2$ | $3{,}6 \pm 0{,}3$ | — | $152 \pm 6$ | [158 ± 4] |
| $BiBr_3$ | — | — | $58 \pm 3$ | [64] |
| $BiF_3$ | $3{,}8 \pm 0{,}2$ | — | $216 \pm 7$ | [216] |

1. Теплоты образования, подставляемые в уравнение (2), взяты из книги Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и других [2].
2. Без скобок, если нет сноски, приведены экспериментальные или расчетные значения, данные в книге под редакцией Киль [12]. В скобках даны результаты оценки соответствующих величин по методу, предложенному этими авторами.
3. Теплота образования TlCl приведена в [2], но она очень мала, и $\Delta_2$ получается равным 0,23.
4. Оценка из значений $\Delta$, вычисленных при помощи ионных радиусов и характера изменения $\Delta$ в группе. В остальных случаях взяты средние значения $\Delta$.
5. В книге под редакцией Киль [12] теплота образования иодида считается неизвестной, теплота образования хлорида 97 ккал/моль, вместо 103 ккал/моль, приведенных в книге Э. В. Брицке [2]. Оснований для выбора мало.
6. Из книги Э. В. Брицке и других [2].
7. Если теплоты образования хлорида и бромида взяты из книги под редакцией Киль [12], то теплота образования фторида 158 ккал/моль. Повидимому, в этом случае выбраны более надежные значения, чем в [2].

Из табл. 3 видно, что вычисленные теплоты образования отличаются от экспериментальных не больше, чем последние у различных авторов различаются между собой. Сравнением экспериментальных и «теоретических» значений $\Delta$ могут быть исправлены теплоты образования TlCl и решен вопрос о выборе лучших величин ($CoF_2$).

Параллельно с приведенными выше расчетами была сделана попытка применить для объяснения установленной зависимости уравнение «термодинамической логарифмики», предложенное А. Ф. Капустинским [13]. В соответствии с этим уравнением теплота образования, рассчитанная на эквивалент, является линейной функцией логарифма порядкового номера. Следовательно, для галогенидов можно записать:

$$\frac{Q_{\text{АГ}_n}}{n} = a \lg z + b, \qquad (12)$$

откуда

$$\Delta = \frac{Q_{\text{АГ}'_n} - Q_{\text{АГ}''_n}}{Q_{\text{АГ}''_n} - Q_{\text{АГ}'''_n}} = \frac{\lg \frac{z'}{z''}}{\lg \frac{z''}{z'''}}. \qquad (13)$$

Из уравнения (13) следует, что $\Delta$ не должно зависеть от природы катиона и $\Delta_1$ (для фторидов, хлоридов, бромидов) должно быть равно 0,88, а $\Delta_2$ (для хлоридов, бромидов, иодидов) 1,74. Полученный результат, при сравнении с данными табл. 1, показывает, что правило «термодинамической логарифмики» не удовлетворяется. Позже А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин [14] указывали, что это правило плохо применимо к соединениям с общим катионом, но объяснения этому не дали.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что величина $\frac{Q_{\text{АГ}'_n} - Q_{\text{АГ}''_n}}{Q_{\text{АГ}''_n} - Q_{\text{АГ}'''_n}} = \Delta$ определяется главным образом межатомными расстояниями, так же как энергии кристаллических решеток.

2. Дается метод вычисления $\Delta$ по межатомным расстояниям или сумме радиусов катиона и аниона с применением простейшего уравнения для энергии кристаллической решетки.

При помощи предложенного метода вычислены теплоты образования некоторых галогенидов.

Попытка применить к определению $\Delta$ правило «термодинамической логарифмики» показало, что экспериментальные значения $\Delta$ отличаются от вычисленных.

Поступила
3.I.1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Фомин, Журн. физ. химии, 27, 1689, 1953.
2. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
3. О. К. Райс, Электронное строение и химическая связь, ИИЛ, Москва, 1949.
4. А. Ф. Капустинский, Zs. Krist. 389, 1933; Журн. физ. химии, 5, 50, 64, 1934.
5. А. Ф. Капустинский, Acta Phys. chim. USSR, 18, 370, 1943.
6. M. Born, J. E. Mayer, Zs. f. Phys. 75, 1, 1932.
7. С. А. Барков, Журн. общ. химии, 19, 991, 1949.
8. Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, ГИХТЛ, М.—Л., 1950.
9. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
10. Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, 1948.
11. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М. — Л., 1947.
12. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Termodinamics, Eddited by L. L. Quill, New York, Toronto, London, 1950.
13. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 569, 581, 1948.
14. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 3, 1951.

# К ТЕОРИИ ХРОМАТЕРМОГРАФИИ

*А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб и В. П. Шварцман*

Как известно, размывание полос адсорбата является основным фактором, лимитирующим разделение веществ при различных вариантах хроматографии. Это размывание может быть вызвано криволинейностью изотермы, конечностью кинетики сорбции и продольной диффузией.

В развитых за последнее время различных вариантах адсорбционно-спектрального метода [1], заключающихся в воздействии на полосу наряду с проявителем градиента какого-либо вытесняющего фактора, имеет место сжатие полосы. Теория этого метода [2, 3] показала, что сжатие для прямолинейной изотермы в отсутствие размывающих факторов, при мгновенной кинетике адсорбции, должно быть беспредельным, в случае же криволинейной изотермы сжатие должно приводить к некоторому асимптотическому распределению.

Вопрос о реальных широтах полос адсорбата имеет большое значение для адсорбционно-спектрального метода (в частности, для хроматермографии), так как определяет возможность разделения весьма близких веществ. В статье будут рассмотрены различные факторы, мешающие сжатию полосы, и установлен главный из них. Помимо этого, в статье излагается теория рассматриваемого явления, экспериментальная ее проверка и обсуждаются практические выводы о путях устранения расплывания полос.

1. Рассмотрим различные факторы, обуславливающие размазывание полосы адсорбата. Прежде всего уже при равновесной хроматермографии криволинейность изотермы, как это уже указывалось раньше, приводит к некоторому асимптотическому распределению, отвечающему некоторой ширине полосы.

Закон, описывающий это распределение, может быть получен из нижеследующей системы уравнений:

$$\eta a = c; \quad a = \Psi(c, T).$$

Здесь $c$ — концентрация, $a$ — адсорбированное количество вещества, $\eta = w/\alpha$, где $w$ — скорость движения печи, а $\alpha$ — скорость потока проявителя.

Первое из этих уравнений определяет баланс в условиях стационарного движения, второе характеризует термическое уравнение адсорбции. Полоса начинается при некоторой высокой температуре, отвечающей $c \to 0$, распространяется до температуры, определяемой количеством нанесенного вещества

$$\int (a + \varkappa c)\, dx = q, \quad \int a\,(1 + \varkappa\eta)\, dx = q.$$

Здесь $q$ — количество нанесенного вещества, $\varkappa$ — доля свободного сечения.

Так как $\varkappa\eta \ll 1$, уравнение перепишется следующим образом:

$$\int a\, dx = q.$$

Рассмотрим конкретный случай изотермы Лэнгмюра:

$$a = \frac{\Gamma c}{1 + b\Gamma c}.$$

Асимптотическое распределение опишется следующим выражением:

$$c = \frac{1}{b}\left(\eta - \frac{1}{\Gamma}\right)$$

или

$$a = \frac{1}{b}\left(1 - \frac{1}{\eta\Gamma}\right).$$

Баланс определяется таким образом

$$q = \int_{x_0}^{x} \frac{1}{b}\left(1 - \frac{1}{\eta\Gamma}\right) dx. \tag{1}$$

Для выполнения интегрирования надо знать зависимость $\Gamma$ от координат в печи $x$.

Примем, что градиент температуры в печи $\gamma$ постоянен:

$$T = T_0 - \gamma x,$$

$T_0$ — наивысшая температура в печи (начало координат помещено в этой точке):

$$\Gamma = Ae^{Q/RT} = Ae^{Q/R(T_0 - \gamma x)} = Ae^{Q/RT_0(1 - \gamma x)}.$$

Примем, что перепад температуры в печи мал по сравнению с $T_0$. Тогда

$$\Gamma = Ae^{Q/RT_0\left(1 + \frac{\gamma}{T_0} x\right)} = \Gamma_1 e^{\sigma x}.$$

Здесь $\Gamma_1 = Ae^{Q/RT^0}$ —значение коэффициента Генри при максимальной температуре:

$$\sigma = \frac{Q\gamma}{RT_0^2}.$$

Тогда (1) перепишется следующим образом:

$$q = \int_{x_0}^{x} \frac{1}{b}\left(1 - \frac{e^{-\sigma x}}{\eta\Gamma_1}\right) dx$$

или

$$q = \frac{1}{b}\left[(x - x_0) + \frac{1}{\eta\Gamma\sigma}(e^{-\sigma x} - e^{-\sigma x_0})\right],$$

$$q = \frac{1}{b}\left[(x - x_0) + \frac{e^{-\sigma x_0}}{\eta\Gamma_1\sigma}(e^{-(x - x_0)} - 1)\right].$$

Пусть $x - x_0 = \Delta$ ($\Delta$ — ширина полосы). Тогда

$$q = \frac{1}{b}\left[\Delta + \frac{1}{\Gamma_0\eta\sigma}(e^{-\sigma\Delta} - 1).\right.$$

$\Gamma_0 = \Gamma_1 e^{\sigma x_0}$ — значение коэффициента Генри в точке, где начинается полоса. Но ранее нами было доказано [2], что

$$\Gamma_0\eta = 1.$$

Таким образом

$$q = \frac{1}{b}\left[\Delta + \frac{1}{\sigma}(e^{-\Delta\sigma} - 1)\right]. \tag{2}$$

Уравнение (2) позволяет определить ширину полосы $\Delta$ по заданной изотерме ($b\Gamma$), характеристике печи ($\sigma$) и количеству нанесенного вещества. Обычно $\Delta\sigma < 1$. Тогда

$$q = \frac{1}{b}\left[\Delta + \frac{1}{\sigma}\left(-\Delta\sigma + \frac{\Delta^2\sigma^2}{2}\right)\right]$$

или

$$q = \frac{1}{b}\frac{\sigma\Delta^2}{2}.$$

Таким образом

$$\Delta = \sqrt{2bq/\sigma};$$

так как $b$ передает максимальное количество вещества ($a_{\text{макс}}$), которое может адсорбироваться единицей длины адсорбента, то

$$\Delta = \sqrt{\frac{q}{a_{\text{макс}}}\frac{2}{\sigma}}. \tag{3}$$

Численная оценка ширины полосы, вызванной криволинейностью изотермы, показывает, что она не является при малых концентрациях основной причиной реального размывания при хроматермографическом опыте.

Перейдем к краткому обсуждению размазывания, обязанного конечности объема рабочей камеры фиксатора. Так как в реальном опыте ширина полосы определяется на основе исследования выходных кривых, известную роль в размазывании полосы может сыграть камера фиксатора. Пусть объем рабочей камеры фиксатора будет $\Omega$. Тогда наименьшая наблюдаемая полоса на адсорбенте определяется уравнением

$$\Delta = \Omega\eta. \tag{4}$$

В следующем разделе будет показано, что уравнение (4) ограничивает выбор фиксаторов. Однако многие фиксаторы приводят к малому размазыванию, и при работе с ними можно пренебречь конечностью камеры фиксатора.

Перейдем к рассмотрению продольной диффузии как размазывающего фактора. Основное уравнение равновесной хроматографии при учете продольной диффузии запишется следующим образом:

$$-\alpha\frac{\partial c}{\partial x} + D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial a}{\partial t} + \varkappa\frac{\partial c}{\partial t}, \tag{5}$$

Мы ищем стационарное решение (адсорбционную волну). При этом $c$ и $a$ должны зависеть лишь от следующей комбинации независимых переменных:

$$y = x - wt.$$

Кроме того, мы не будем писать последнего члена уравнения (5), так как ранее было показано, что учет его эквивалентен изменению системы координат

$$-\alpha\frac{dc}{dy} + D\frac{d^2c}{dy^2} = -w\frac{dc}{dy}.$$

Интегрируя уравнение, получим

$$-\alpha c + D\frac{dc}{dy} = -wa + B. \tag{6}$$

Постоянная интегрирования $B$ равна нулю, так как в точке, где $c = 0$, $dc/dy = 0$, $a = 0$. Для интегрирования уравнения (6) надо задать изо-

терму адсорбции. Примем $a = \Gamma c$. Тогда

$$D\frac{dc}{dy} = c(\alpha - \Gamma w).$$

Отсюда

$$\frac{dc}{c} = \frac{\alpha - \Gamma w}{D}\,dy. \tag{7}$$

Уравнение (7) передает асимптотическое распределение. Поместив начало координат в точку печи с наивысшей температурой, мы введем новую систему координат, передвигающуюся со скоростью $w$ по слою. Тогда $dy = dz$ и

$$\frac{dc}{c} = \frac{\alpha - \Gamma w}{D}\,dz.$$

Интегрируя, получим

$$\ln c = \frac{\alpha}{D}z - \frac{w}{D}\int \Gamma\,dz. \tag{8}$$

Для интегрирования уравнения (8) надо установить зависимость $\Gamma$ от $z$.

Нас интересует температура вблизи места печи, соответствующего максимуму концентрации полосы. Пусть координата этой точки будет $z_m$, температура $T_m$, коэффициент Генри $\Gamma_m$. Ясно, что $\Gamma_m = \frac{1}{\eta}$; пусть $z - z_m = p$.

Будем считать градиент температуры вблизи максимума постоянным. Тогда $T = T_m - \gamma p$.

Аналогично вышеизложенному, получим

$$\Gamma = \Gamma_m e^{sp},$$

где

$$s = \frac{Q\gamma}{RT_m^2}.$$

Интегрируя уравнение (8), получим

$$\ln c = \frac{\alpha}{D}p - \frac{we^{sp}}{D\eta s} + B$$

и

$$\ln c_m = \frac{-w}{D\eta s} + B.$$

$c_m$ — концентрация в точке, где $z = z_m$.

Вычитая два последних уравнения, получим

$$\ln\frac{c}{c_m} = \frac{\alpha}{D}p - \frac{w}{D\eta s}(e^{sp} - 1)$$

или

$$\frac{D}{\alpha}\ln\frac{c}{c_m} = p - \frac{1}{s}(e^{sp} - 1).$$

Разлагая $e^{sp}$ в ряд и ограничиваясь вторым членом, получим

$$2\frac{D}{\alpha}\ln\frac{c_m}{c} = sp^2. \tag{9}$$

Уравнение (9) передает распределение вещества в полосе

$$c = c_m e^{-\frac{\alpha s}{2D}p^2} \tag{10}$$

Естественно, что наличие диффузии приводит к распределению Гаусса

Шириной полосы можно называть расстояние между двумя точками, отвечающее одной заданной концентрации $c_1$. Этой концентрации отвечают два значения $p$:

$$p = \pm\sqrt{\frac{2D}{\alpha s}\ln\frac{c_m}{c_1}},$$

а расстояние между этими точками ($\Delta$) равно

$$\Delta = 2\sqrt{\frac{2D}{\alpha s}\ln\frac{c_m}{c_1}}.$$

Если принять $c_1 = c_m/2$, т. е. вычислять полуширину полосы, то мы получим

$$\Delta = 2\sqrt{\frac{2D\ln 2}{\alpha s}}. \qquad (11)$$

Такова ширина полосы на слое. Легко перейти к ширине $\Omega$, отвечающей выходной кривой

$$\Omega = \frac{2}{\eta}\sqrt{\frac{2D}{\alpha s}\ln\frac{c_m}{c}}.$$

Перейдем к анализу размазывающего эффекта, вносимого конечностью кинетики сорбции. Для этого необходимо решить систему уравнений:

$$-\alpha\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial t};$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c - y); \quad a = \Psi(T, y).$$

Здесь $\beta$ — кинетический коэффициент, $y$ — равновесная концентрация.

В случае внешнедиффузионной кинетики

$$\beta = \rho\frac{\alpha^{1/2}}{d^{3/2}};$$

$\rho$ — постоянная, $d$ — диаметр зерен.

Как и выше, будем искать стационарное решение. Тогда $\alpha c = wa$ и для линейной изотермы

$$\frac{da}{dy}w = \beta\left(c - \frac{a}{\Gamma}\right). \qquad (12)$$

Сравнивая уравнение (12) с уравнением (7), мы видим, что они совпадают, если принять, что

$$D = \frac{\alpha^2}{\beta}.$$

Таким образом размазывание, обязанное внешнедиффузионной кинетике, может быть описано как продольная диффузия с эффективным коэффициентом диффузии.

Рассмотрим кратко варианты размывания полосы из-за эффекта на стенках и наличия градиента температуры по сечению трубки (отсутствие термического равновесия).

Причиной стеночного эффекта является повышенная скорость потока у стенок, обязанная меньшему сопротивлению на периферии по сравнению с серединой трубки. Для простоты можно представить действие стеночного эффекта при помощи модели, состоящей из двух трубок разного сечения, через которые пропускается поток с различной скоростью.

Так как температура выделения уменьшается с ростом скорости, то в тонкой трубке, моделирующей периферию, температура выделения будет более низкой.

В результате выходная кривая должна быть асимметрична (в нашей модели — крутой спуск). Аналогичное по форме размазывание выходной кривой должно возникать при отсутствии термического равновесия. В этом случае и на периферии, и в середине трубки скорость потока (следовательно, характеристическая температура) одинокова. Но поскольку фронт температуры на периферии опережает таковой в середине трубки, адсорбат на периферии будет двигаться впереди.

Таким образом симметрия распределения в полосе должна позволить решить вопрос об участии двух последних эффектов.

2. Через вертикальные стеклянные колонки различных диаметров, заполненные крупнопористым силикагелем ШСК, просасывалась смесь воздуха с бутаном определенной концентрации. Всего наносилось на 1 см$^2$ слоя около 5 см$^3$ бутана. После этого бутан, адсорбированный на верхнем слое силикагеля, проявлялся воздухом при одновременном обогреве силикагеля электропечью, с постоянным градиентом температуры, опускающейся вдоль колонки.

Измерение концентраций бутана за слоем адсорбента проводилось непрерывно при помощи термохимического газоанализатора ПГФ-Н или лабораторным прибором, основанным на измерении теплопроводности газа, а также заводским прибором ГЭУК-21, основанным на том же принципе. ПГФ-Н обладает чувствительностью 0,06%, а точность определений составляет $\sim 5\%$. Чувствительность приборов, основанных на измерении теплопроводности, составляет 0,5%, а точность определения $\sim 7\%$.

Для работы применялись следующие фракции силикагеля: 0,3—0,5; 0,25—1 и 5,0—8,0 мм. Бутан получался путем дегидратации бутилового спирта в присутствии катализатора $Al_2O_3$. Получаемый таким образом н-бутан гидрировался тройным объемом водорода в присутствии никеля как катализатора. Получаемые газы очищались от двуокиси углерода 40%-ным раствором щелочи (КОН), от бутилена концентрированным раствором серной кислоты и от водорода вымораживанием в жидком азоте с последующей откачкой неконденсированных газов. Чистота бутана проверялась путем определения углеродного числа, а также на хроматографическом газоанализаторе. Все исследования проводились на хроматермографе [5].

Таблица 1

| $\alpha$, см/мин. | $w$, см мин. | $\eta$ | $Tm$, °K | $\Omega S_T$*, см$^3$ | $\gamma$, град./см | $d$, мм | $S_T$**, см$^2$ | $S$, см$^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 3,0 | 0,060 | 355 | 325 | 3,3 | 0,3—0,5 | 2,0 | 0,105 |
| 37,5 | 3,0 | 0,080 | 363 | 230 | 3,0 | 0,3—0,5 | 2,0 | 0,090 |
| 25 | 3,0 | 0,120 | 375 | 120 | 4,0 | 0,3—0,5 | 2,0 | 0,113 |
| 50 | 4,3 | 0,086 | 365 | 240 | 3,0 | 0,3—0,5 | 2,0 | 0,090 |
| 37,5 | 4,3 | 0,112 | 373 | 155 | 3,6 | 0,3—0,5 | 2,0 | 0,103 |
| 25 | 4,3 | 0,172 | 390 | 90 | 3,8 | 0,3—0,5 | 2,0 | 0,100 |
| 25 | 3,0 | 0,120 | 392 | 310 | 4,0 | 5—8 | 2,0 | 0,105 |
| 25 | 4,3 | 0,172 | 403 | 200 | 4,4 | 5—8 | 2,0 | 0,108 |
| 37,5 | 4,3 | 0,112 | 388 | 355 | 4,2 | 5—8 | 2,0 | 0,119 |
| 50 | 3,0 | 0,06 | — | 8 | 3,0 | 0,3—0,5 | 0,2 | 0,096 |

* $\Omega$ отвечает $c_m/c = 2$.
** $S_T$ — площадь сечения колонки.

В нижнем конце слоя силикагеля помещалась термопара (нихром-константан). Одновременно с измерением концентрации выделяющегося бутана непрерывно измерялась температура нижнего конца слоя силикагеля. Точность измерения температуры составляла 2° С. Результаты

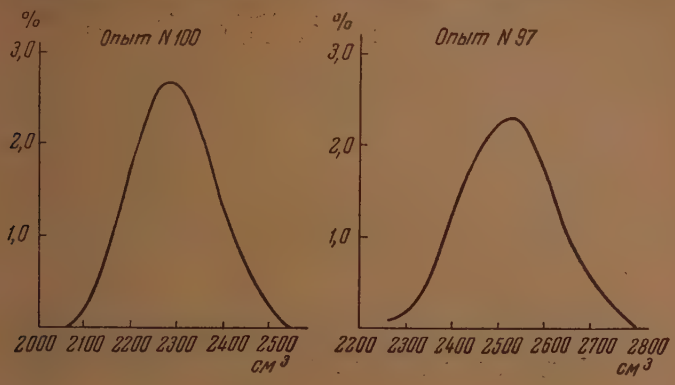



Рис. 1. $w = 6{,}7$ см / мин; $\alpha = 100$ см / мин. $\eta = 0{,}067$; $\gamma = 4{,}0$ град. / см; $\Delta T = 16°$. $w = 5{,}6$ см / мин.; $\alpha = 100$ см / мин.; $\eta = 0{,}56$; $\gamma = 4{,}7$ град. / см; $\Delta T = 16°$

исследований представлены в виде таблиц и графиков. В табл. 1 представлены характеристики некоторых из проведенных опытов. На рис. 1 представлены характерные выходные кривые бутана, полученные на приборе ГЭУК-21

В соответствии с теорией [2] из данных хроматермографических опытов можно определить теплоту адсорбции. Из приведенных в табл. 1 данных была найдена теплота адсорбции бутана на силикагеле ШСК зернением 0,3—0,5 мм. На рис. 2 против $(-\ln \eta)$ отложены значения $(1000/T)$. Угол наклона полученной прямой характеризует величину теплоты адсорбции бутана на данном адсорбенте, которая составляет $\sim$ 8000 кал / моль.

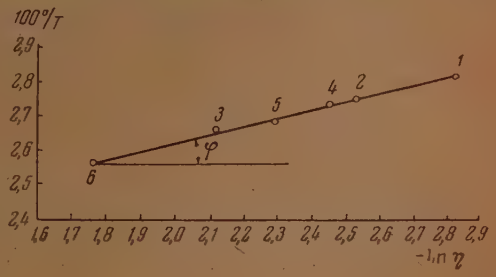



Рис. 2

3. В рассматриваемой области концентраций все выходные кривые практически симметричны; следовательно, в соответствии с соображениями, высказанными в § 1, основной причиной размывания может быть либо продольная диффузия, либо конечность скорости сорбции. Как было показано в разделе 1, оба эти явления приводят к одному и тому же уравнению (10) для выходной кривой $\frac{c}{c_m} = e^{-\frac{\alpha s}{2D} p^2}$. При этом в случае, когда процесс определяется конечностью скорости сорбции, роль $D$ должен играть эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$:

$$D_{эфф} = \alpha^2 / \beta.$$

Соответствие опыта уравнению (10) передается графиком рис. 3, на котором на оси абсцисс отложено $p^2$, а на оси ординат $\ln(c_m / c)$. Мы видим, что прямолинейная зависимость хорошо выполняется. Однако

из вышеизложенного ясно, что это обстоятельство еще не дает возможности выбора одного из рассматриваемых механизмов. Для решения этого вопроса необходимо проанализировать зависимость от различных параметров коэффициента диффузии. Из угла наклона прямых в соответствии с уравнением (10) были вычислены коэффициенты диффузии. Эти данные приведены в табл. 2.

Наиболее характерные признаки, позволяющие основным фактором считать продольную диффузию, а не конечность скорости сорбции, сводятся к следующему. Прежде всего опыт показывает, что ширина полосы существенно зависит от диаметра трубки (рис. 4, табл. 3)

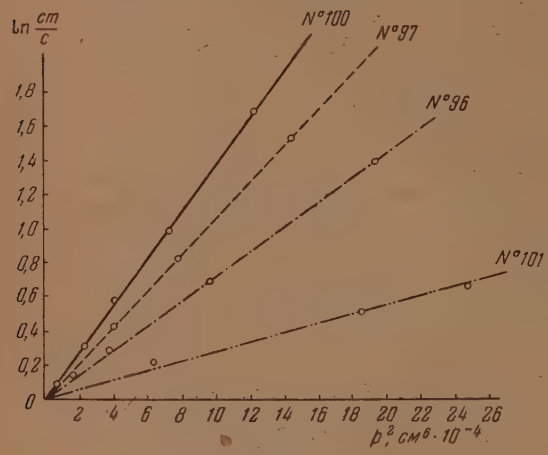



Рис. 3

Далее, опыт показывает, что эффективный коэффициент диффузии существенно зависит от разности температур ($\Delta T$) в центре и на периферии трубки, что никак нельзя понять в рамках предположения об определяющей роли медленности сорбции. В табл. 4 приведены данные для коэффициентов диффузии, отвечающих различным значениям $\alpha$, в табл. 5 — различным значениям $d$.

Анализ данных по ширине полосы должен привести к характеристике коэффициента продольной диффузии. Как известно, диффузия в

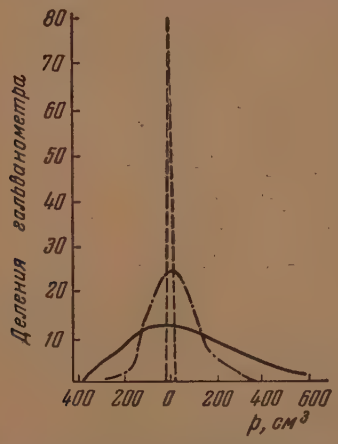



Рис. 4. Опыт № 19 (сплошная линия) — $d = 5 - 8$ мм; $S_т = 2$ см²; опыт № 10 (штрих-пунктир) — $d = 0{,}3 - 0{,}5$ мм; $S_т = 2$ см²; опыт № 31 (штриховая линия) — $d = 0{,}3 - 0{,}5$ мм; $S_т = 0{,}2$ см²; $\alpha = 50$ см/мин., $w = 4{,}3$ см/мин.; $\eta = 0{,}086$

условиях потока, проходящего через зернистый материал, носит характер не молекулярной диффузии, а конвективной и определяется следующим уравнением:

$$D = k\alpha d. \tag{13}$$

Здесь $k$ — постоянная. При этом мы приближенно описываем диффузионным процессом перемешивание струй воздуха, к которому приводят зерна. При больших значениях скоростей и диаметров рас-

Таблица 2

| $w$ см/мин. | | $T_m$, °К | $\Delta T$, °К | $\Omega S_T$, см³ | $\gamma$ град./см | $D_{эфф}$ см²/сек. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,3 | 0,043 | 367 | 14 | 310 | 5,0 | 1,90 |
| 5,6 | 0,056 | 379 | 16 | 250 | 4,7 | 2,03 |
| 6,7 | 0,067 | 385 | 16 | 220 | 4,0 | 1,82 |
| 3,0 | 0,030 | 351 | 5 | 500 | 2,4 | 1,32 |

$d = 0{,}25$—$1{,}00$ мм; $\alpha = 100$ см/мин.

Таблица 3

| $S_T$, см² | $\gamma$, град./см | $\Omega$, см | $D_{эфф}$, см²/сек. |
|---|---|---|---|
| 2 | 3,3 | 162 | 1,488 |
| 0,2 | 3,0 | 40 | 0,083 |

смотренный тип диффузии существенно превышает молекулярную. Однако в условиях наших исследований ($\alpha \sim 1$ см/сек., $d \sim 0{,}02$ см) величина турбулентной диффузии меньше молекулярной. Между тем, как видно из табл. 4 и 5, вычисленные коэффициенты диффузии на порядок выше коэффициента молекулярной диффузии. Было сделано предположение, что специфическое перемешивание, обязанное прохождению через зернистый материал, возрастает при наличии градиента температуры по сечению.

Таблица 4

| $\alpha$, см/мин. | $T_m$, °К | $\Omega S$, см³ | $\gamma$, град./см | $D_{эфф}$ см²/сек. |
|---|---|---|---|---|
| 25 | 375 | 120 | 4,0 | 0,448 |
| 37,5 | 363 | 230 | 3,0 | 0,864 |
| 50 | 355 | 325 | 3,3 | 1,488 |

$d = 0{,}3$—$0{,}5$ мм; $S_T = 2$ см²; $w = 3$ см/мин.

Таблица 5

| $d$, мм | $\alpha$, см/мин. | $T_m$, °К | $\gamma$, град./см | $\Omega S$, см³ | $D_{эфф}$ см²/сек. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,3—0,5 | 25 | 390 | 3,8 | 90 | 0,448 |
| 0,3—0,5 | 37,5 | 373 | 3,6 | 155 | 0,824 |
| 5—8 | 25 | 403 | 4,4 | 200 | 2,264 |
| 5—8 | 37,5 | 388 | 4,2 | 355 | 5,200 |

$S_T = 2$ см²; $w = 4{,}3$ см/мин.

## ВЫВОДЫ

1. В статье рассмотрены факторы, приводящие к размазыванию полосы при хроматермографии.

2. Анализ специально поставленных экспериментов приводит к выводу, что основным фактором, вызывающим размазывание полосы адсорбата в рассматриваемой области концентраций, является продольная диффузия. Вычислены и рассмотрены коэффициенты продольной диффузии.

3. Применение узких адсорбционных трубок и мелкого зернения приводит к существенному уменьшению размывания полосы.

Поступила
26. I. 1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб, ДАН, 94, 77, 1954.
2. А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов и Н. М. Туркельтауб, ДАН, 77, 435, 1951.
3. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб и В. А. Соколов, ДАН, 87, 859, 1953.
4. Н. Н. Туницкий и И. М. Шендерович, Журн. физ. химии, 26, 1266, 1952.
5. Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, Т. В. Георгиевская, О. В. Золотарева и А. И. Карымова, Журн. физ. химии, 27, 1827, 1953.
6. В. Г. Бакуров, Г. К. Боресков, Журн. прикл. химии, 20, 1947.

# К ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

## IX. МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ

*М. И. Шахпаронов и Н. Г. Шленкина*

Среди факторов, характеризующих строение жидкостей и жидких растворов, большую роль следует отвести флуктуациям. Хотя флуктуации плотности, анизотропии, концентрации и т. п. представляют собой случайные образования, спонтанно возникающие в элементе объема жидкости, для достаточно большой массы жидкости степень развития флуктуаций — их распространенность и средняя величина — вполне закономерны, они определяются межмолекулярным взаимодействием и внешними условиями. Для выяснения закономерностей внутреннего строения растворов представляет большой интерес систематическое изучение зависимости флуктуационного равновесия от состава раствора. С этой целью нами было предпринято исследование молекулярного рассеяния света в растворах ряда органических диэлектриков. Мы измерили интенсивность и степень деполяризации молекулярного рассеяния света в двойных системах:

$$C_6H_6 - CH_3OH,\ CCl_4 - CH_3OH,\ C_6H_6 - (CH_3)_2CO,\ \text{орто-}C_8H_{10} - CH_3OH,$$
$$C_6H_5Cl - CH_3OH,\ \text{орто-}C_8H_{10} - (CH_3)_2CO,\ C_6H_6 - \text{н.}C_4H_9OH$$

и в тройной системе

$$CH_3OH - C_6H_6 - CCl_4.$$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений. Так как в отечественной литературе нет достаточно полных описаний ряда важных деталей, которые необходимо учитывать при измерениях молекулярного рассеяния света, мы сочли целесообразным изложить методику измерений более подробно.

Степень деполяризации измерялась методом Корню при помощи поляризационного фотометра Цейсса. Точность отсчета по лимбу составляла 0,3—0,5°. Источником света служила шаровая ртутная лампа высокого давления СВД-Ш-250W, помещенная в кожухе из жести с отверстиями для вентиляции, снабженными щитками. Пучок света, проходя через отверстие в стенке кожуха (диаметром в 15 мм) и конденсор ($f$ = 50 мм), падал на экран с прямоугольной щелью размером 2,5 × 6 мм². Так как конденсор давал на экране увеличенное вдвое изображение разрядного промежутка между электродами лампы, то указанные выше размеры щели обеспечивали достаточную однородность пропускаемого щелью пучка. Перед щелью помещался тепловой фильтр-кювета с двумя плоскими параллельными стеклами, наполненная дестиллированной водой. Толщина водяного слоя была 45 мм, что обеспечивало почти полное поглощение инфракрасной части спектра. После щели помещались две диафрагмы, диаметр меньшей был равен 30 мм. Затем располагалась длиннофокусная линза ($f$ = 200 мм), дававшая несколько уменьшенное изображение щели в центре крестообразной части кюветы с исследуемой жидкостью. Световой пучок не заполнял всю линзу. Между этой линзой и окном кюветы располагалась контрольная присовая диафрагма; диаметр ее мы изменяли от 25 до 10 мм, что меняло полуапертурный угол соответственно от 3 до 1°. Вся система монтировалась на оптической скамье и центрировалась.

На второй скамье устанавливался фотометр так, чтобы главная оптическая ось его располагалась под прямым углом к направлению падающего пучка света. Степень деполяризации Δ определялась по углу α между направлением главной оптической оси анализатора и горизонтальным направлением колебаний:

$$\Delta = \frac{I_x}{I_z} = \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

Нулевая точка отсчета контролировалась. Вся установка помещалась в темной комнате со шторами, и прямой свет от лампы, а также лучи, отраженные от отдельных частей установки, не попадали в глаз. Глаз адаптировался в темноте в течение 10 мин. Отсчеты по лимбу производились в четырех квадрантах по 10 раз в каждом. Из полученных значений $\alpha$ определялось как среднеарифметическое. Как правило, опыт повторялся на следующий день или через несколько дней. Для жидкостей с малым значением $\Delta$ было сделано до пяти серий измерений. При оценке точности измерений помимо случайных ошибок измерений нами учитывалась возможность ошибок за счет некоторой неточности в установке плоскости главного сечения призмы Волластона по отношению к направлению падающего луча, а также за счет неоднородности пучка света и наличия небольшой апертуры.

Ошибками, привносимыми комбинационным рассеянием света, мы пренебрегали. Отсутствие частичной поляризации исходного пучка света контролировалось измерениями при двух положениях лампы — вертикальном и горизонтальном. Отсутствие заметной флуоресценции контролировалось при помощи фильтра, срезавшего видимую часть спектра и пропускавшего длины волн $\lambda \geqslant 3650$ Å.

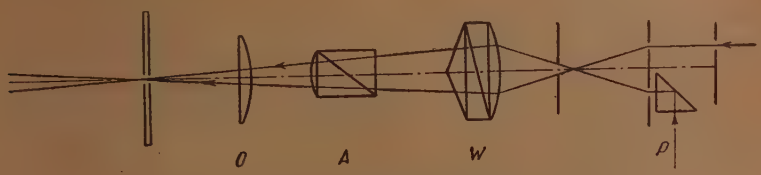



Рис. 1. Схема фотометра

Таким образом относительная ошибка измерений в большинстве случаев была равна 3,5—5%. В отдельных случаях (для жидкостей с малым $\Delta$) ошибка несколько возрастала. Для контроля надежности измерений мы пользовались кюветой с четыреххлористым углеродом.

Относительная интенсивность рассеяния в направлении, перпендикулярном к падающему пучку света, измерялась двумя способами: при помощи поляризационного фотометра типа Мартенса (рис. 1) и спектрографа ИСП-51.

При измерениях при помощи фотометра Мартенса перед кюветой на пути падающего пучка помещалась плоскопараллельная стеклянная пластинка под углом в 45°. Поверхность пластинки, обращенная к источнику света, отражала часть света под углом 90° к падающему. В остальном схема расположения частей установки была такой же, как и при измерении степени деполяризации.

При помощи стеклянной призмы свет, отраженный пластинкой (пучок сравнения), направлялся на боковое отверстие трубы фотомера. Для ослабления интенсивности отраженного пучка стеклянная призма склеивалась с нейтральным серым фильтром, приготовленным из дымчатого стекла. Толщина фильтра подбиралась так, чтобы угол поворота анализатора в фотометре был $\sim 45°$, если в кювете находился четыреххлористый углерод.

Диаметры входных диафрагм фотометра были 3 мм. Для устранения бликов пучок сравнения перед входом в фотометр проходил через матовое стекло. Измерения повторялись многократно в четырех квадрантах. Воспроизводимость измерений была хорошей.

Точность измерений в большинстве случаев составляла 3,5—5%. Все измерения $I$ и $\Delta$ производились при комнатной температуре 19—20°.

Измерения относительной интенсивности рассеянного света при помощи спектрографа ИСП-51 с короткофокусной камерой ($f = 120$ мм) производились для того, чтобы выяснить, не наблюдаются ли небольшие отклонения от закона Релея в области максимальной интенсивности рассеяния на флуктуациях концентрации в растворах $C_6H_6$— $CH_3OH$ и $CCl_4$ — $CH_3OH$. Если бы такие отклонения были обнаружены, то можно было предполагать, что линейные размеры флуктуаций концентрации в этих растворах приближаются к длинам волн видимого спектра. Кроме того, мы хотели выяснить возможности измерений рассеяния света при помощи спектрографа и сравнить получаемые этим путем данные с результатами фотометрических измерений.

Схема установки от источника света до кюветы оставалась той же, что и при измерениях степени деполяризации. Кювета с исследуемой жидкостью помещалась на оптической скамье спектрографа и свет, рассеянный под прямым углом к падающему пучку, направлялся на щель спектрографа при помощи конденсора ($f = 94$ мм). Перед конденсором находилась ирисовая диафрагма, диаметр которой мог изменяться от 5 до 10 мм. Конденсор тоже был снабжен ирисовой диафрагмой, диаметр которой мы изменяли от 20 до 50 *мм*. От кюветы до щели спектрографа пучок рессеянного света проходил внутри черных цилиндрических трубок так, что посторонний свет на щель спектрографа попасть не мог.

Ширина щели составляла 0,4 мм. Экспозиции при съемке продолжались от 2 до 20 мин. в зависимости от длины волны, на которой производилось сравнение интенсивностей рассеянного света.

Режим лампы СВД-III-250 W поддерживался во время измерения постоянным: напряжение на лампе 74 V, сила тока 4,2 A.

Измерения производились на длинах волн $\lambda_1 = 4060$ Å, $\lambda_2 = 4360$ Å и $\lambda_3 = 5460$ A.

Марки почернений фотографировались при помощи ступенчатого ослабителя. Источником света служила молочного стекла лампа накаливания, помещенная на конце оптической скамьи спектрографа. Пучок света от лампы проходил через матовое стекло и фильтры, пропускавшие нужную часть спектра.

Экспозиции при съемках марок были такими же, как и при съемках спектра рассеяния. Фотопластинки ИЗООРТО, нормальные или контрастные, чувствительностью 45 по ГОСТ.

Съемка спектра одной системы делалась на одну и ту же пластинку без перерыва в работе, как правило, по два снимка для каждой концентрации раствора. С целью контроля, после того как все снимки были сделаны дважды, еще раз снимался спектр, рассеянный стандартной жидкостью ($CCl_4$). Отдельно было проведено многократное сравнение интенсивностей рассеянного света для бензола и метилового спирта по отношению к четыреххлористому углероду. При сравнении плотностей почернения мы пользовались только прямым участком кривой почернения. Фотометрирование производилось при помощи микрофотометра МФ-2.

Влияние деполяризации рассеянного света учитывалось при помощи поправочного коэффициента, который вычислялся на основании измерений, произведенных для чистого четыреххлористого углерода в бензоле. Точность измерений не превосходила точности, полученной при помощи поляризационного фотометра.

Измерения привели к результатам, совпадающим в пределах указанной выше точности между собой и с данными, полученными при помощи фотометра. Никаких отклонений от закона Релея не было обнаружено.

Вещества. Для приготовления растворов использовались жидкости, полученные на складе «Союзреактивсбыт» с маркой «химически чистые». Перед составлением смесей исходные жидкости очищались.

1. Метиловый спирт сушился металлическим кальцием путем кипячения в течение 3 час. с обратным холодильником. Затем перегонялся с дефлегматором. Отбиралась средняя фракция с т. кип. 64,3° при 757 мм рт. ст. Показатель преломления $n_D^{20} = 1{,}32846$.

2. Четыреххлористый углерод сушился в течение нескольких суток хлористым кальцием и дважды перегонялся. Отобранная средняя фракция имела т. кип. 75,5° при 747 мм рт. ст. и $n_D^{20} = 1{,}45981$.

3. Бензол сушился хлористым кальцием, перегонялся, затем сушился и перегонялся над металлическим натрием. Отбиралась средняя фракция, которая имела т. кип. 79,3° при 741 мм рт. ст. и $n_D^{20} = 1{,}50013$.

4. Хлорбензол перегонялся на песчаной бане и отбиралась средняя фракция. Затем сушился и снова перегонялся. Отбиралась фракция с т. кип. 131,2° при 760 мм рт. ст. и $n_D^{20} = 1{,}52445$.

5. Ортоксилол перегонялся на песчаной бане. Отобранная нами фракция имела т. кип. 145,5° при 753 мм рт. ст. и $n_D^{20} = 1{,}50475$.

6. Ацетон перегонялся на водяной бане, сушился хлористым кальцием несколько суток и снова перегонялся. Была отобрана средняя фракция с т. кип. 56,1° при 758 мм рт. ст. и $n_D^{20} = 1{,}35850$.

7. Бутиловый спирт (нормальный) сушился и перегонялся. Использовалась средняя фракция с т. кип. 116,6° при 756 мм рт. ст. и $n_D^{20} = 1{,}39914$.

Кюветы, в которые помещалась жидкость, изготовлялись из молибденового стекла. Емкость крестообразной части сосудов варьировала от 35 до 80 см³. Снаружи сосуд покрывался или нитролаком или тушью с желатиной. Кроме того, крестообразная часть кюветы помещалась в черную коробку с двумя отверстиями против окон кюветы, через которые пропускался пучок света от лампы и наблюдался рассеянный свет. Диаметр окон 22 мм, толщина 0,8 мм. Окна шлифовались, полировались, затем впаивались в сосуд и после этого снова подшлифовывались и полировались так, чтобы наружные плоскости их были взаимно перпендикулярны. Двойного лучепреломления окна не давали, так как при помещении между кюветой с жидкостью и поляризационным фотометром пластинки, из которой изготовлялось окошко, угол поворота анализатора, соответствующий равной освещенности полей фотометра, не изменялся.

Растворы нужной концентрации готовились путем взвешивания в стеклянных колбочках с притертыми пробками. Раствор готовился в количестве, значительно

большем, чем было необходимо для заливки в кюветы, с целью большей точности в определении концентрации. Перед заливкой раствора в кюветы измерялся показатель преломления при помощи рефрактометра Пульфриха при 20°. Температура поддерживалась ультратермостатом с точностью $\pm$ 0,1°. Раствор наливался в шарообразную часть кюветы и замораживался жидким азотом или твердой углекислотой. После этого из кюветы откачивался воздух форвакуумным насосом. Перед насосом помещалась ловушка с жидким азотом. При работающем насосе сосуд отпаивался и жидкость перегонялась из шарообразной части кюветы в крестообразную. Для этого шарообразная часть сосуда опускалась в стакан с водой, который подогревался 75-ваттной электрической лампочкой; крестообразная часть сосуда находилась при комнатной температуре.

В случае высококипящих жидкостей приходилось воду в стакане доводить до кипения, а крестообразный сосуд охлаждать водой из водопровода. Когда в крестообразном сосуде набиралось достаточное количество жидкости, сосуд ополаскивался и жидкость переливалась обратно в шаровую часть (последнюю при этом необходимо охлаждать, чтобы не было обратного переброса). Споласкивание делалось не менее трех раз. Последняя перегонка проводилась медленно. Шарик над крестообразной частью кюветы делался для удобства перемешивания смеси. После перегонки смесь перемешивалась легким прогреванием концов «рожек» крестообразной части кюветы, и первое измерение производилось, как правило, спустя сутки. Такая методика получения обеспыленной жидкости была в основных чертах предложена Мартином.

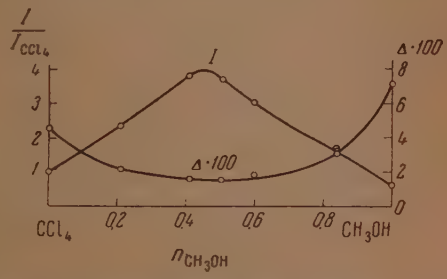



Рис. 2. Относительная интенсивность $I$ и степень деполяризации $\Delta$ молекулярного рассеяния в системе четыреххлористый углерод — метиловый спирт

На основании измерений показателя преломления для каждой системы строился график $n_D^{20}$ — концентрация. Для контроля, после того как измерения с данной смесью были проведены, кювета распаивалась, и показатель преломления жидкости, находившийся в крестообразной части кюветы, измерялся снова. Если откачка была проведена удачно, то в ловушке жидкости не оказывалось, и концентрация оставалась неизменной, в чем убеждались по показателю преломления. Этот способ приготовления раствора давал возможность устанавливать концентрацию с точностью $\pm$ 0,005 (в молярных долях).

С целью получения данных, небходимых для оценки интенсивности рассеяния света на флуктуациях, плотности в растворах нами были измерены для растворов $C_6H_6$—$CH_3OH$ температурный коэффициент объемного расширения и температурный коэффициент показателя преломления.

Измерение коэффициента объемного расширения производилось по методу сообщающихся сосудов. В U-образную термостатируемую трубку помещался исследуемый раствор. Разность температур в коленах трубки составляла 5° (в интервале от 20 до 25°). Температура измерялась ртутным термометром с точностью до 0,01°; разность уровней жидкости в коленах U-образной трубки отсчитывалась по катетометру с точностью 0,02 мм.

Измерения $dn/dt$ производились при помощи рефрактометра Пульфриха. Разность температур в опытах составляла 5°.

Результаты измерений степени деполяризации $\Delta$, относительной интенсивности молекулярного рассеяния света $I$, показателя преломления $n_D^{20}$, температурного коэффициента объемного расширения $\alpha$ и температурного коэффициента показателя преломления $dn/dt$ приведены в табл. 1—3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Общие замечания. Прежде чем перейти к обсуждению полученных нами экспериментальных данных, необходимо сделать некоторые замечания относительно теории флуктуационного равновесия в растворах. Впервые на существование флуктуаций в растворах указал

Таблица 1

**Показатель преломления $n_D^{20}$, степень деполяризация $\Delta$ и относительная интенсивность молекулярного рассеяния света $I$ в бинарных растворах, состав которых $n$ выражен в молярных долях компонента (2)**

| $CCl_4$ (1)—$CH_3(OH)$ (2) | | | | $C_6H_6$ (1)—$CH_3OH$ (2) | | | | $C_6H_6$ (1)—$C_6H_5OH$ (2) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_2$ | $n_D^{20}$ | $\Delta$ | $I$ | $n_2$ | $n_D^{20}$ | $\Delta$ | $I$ | $n_2$ | $n_D^{20}$ | $\Delta$ | $I$ |
| 0 | 1,45981 | 0,045 | 1 | | — | | | 0 | 1,50013 | 0,433 | 2,95 |
| 0,21 | 1,44667 | 0,022 | 2,26 | 0,10 | | 0,330 | 3,48 | 0,20 | 1,47434 | 0,318 | 3,20 |
| 0,41 | 1,43182 | 0,014 | 3,82 | 0,20 | 1,48309 | 0,230 | 4,07 | 0,35 | 1,46420 | 0,243 | 3,49 |
| 0,50 | 1,42069 | 0,015 | 3,74 | 0,31 | 1,47079 | 0,146 | 5,51 | 0,49 | 1,44862 | 0,218 | 3,11 |
| 0,59 | 1,40940 | 0,018 | 3,00 | 0,40 | 1,45985 | 0,121 | 5,83 | 0,65 | 1,43265 | 0,223 | 2,16 |
| 0,84 | 1,36869 | 0,030 | 1,60 | 0,50 | 1,44514 | 0,109 | 6,04 | 0,80 | 1,41746 | 0,209 | 1,59 |
| 1,00 | 1,32846 | 0,071 | 0,56 | 0,645 | 1,42118 | 0,109 | 5,00 | 1,00 | 1,39914 | 0,110 | 0,73 |
| o-$C_8H_{10}$ (1)—$CH_3OH$ (2) | | | | 0,80 | 1,38922 | 0,121 | 3,05 | $C_8H_5Cl$ (1)—$CH_3OH$ (2) | | | |
| 0 | 1,50475 | 0,557 | 3,83 | o-$C_8H_{10}$ (1)—$(CH_3)_2CO$ (2) | | | | 0 | 1,52445 | 0,598 | 4,57 |
| 0,16 | — | 0,434 | 4,00 | | | | | 0,13 | 1,51412 | 0,452 | 5,20 |
| 0,30 | 1,48311 | 0,206 | 6,12 | 0,15 | 1,49120 | 0,476 | 3,60 | 0,29 | 1,49799 | 0,250 | 7,20 |
| 0,41 | 1,47482 | 0,124 | 9,00 | 0,31 | 1,43398 | 0,376 | 3,60 | 0,41 | 1,48297 | 0,175 | 8,30 |
| 0,51 | — | 0,087 | 11,9 | 0,40 | 1,46473 | 0,330 | 3,60 | 0,50 | 1,46967 | 0,148 | 8,60 |
| 0,65 | 1,43719 | 0,073 | 10,2 | 0,50 | 1,45343 | 0,290 | 3,60 | 0,64 | 1,45125 | 0,138 | 7,40 |
| 0,80 | 1,40319 | 0,086 | 6,30 | 0,65 | 1,43076 | 0,235 | 3,30 | 0,78 | 1,40775 | 0,142 | 5,00 |
| 1,00 | 1,32846 | 0,070 | 0,56 | 0,80 | 1,40581 | 0,204 | 2,60 | 1,00 | 1,32846 | 0,071 | 0,56 |
| $C_6H_6$ (1)—$(CH_3)_2CO$ (2) | | | | 1,00 | 1,35850 | 0,173 | 0,93 | | | | |
| 0,226 | 1,47260 | 0,324 | 2,80 | | | | | | | | |
| 0,420 | 1,44870 | 0,269 | 2,80 | | | | | | | | |

Таблица 2

**Показатель преломления $n_D^{20}$, степень деполяризации $\Delta$ и относительная интенсивность молекулярного рассеяния света $I$ в тройных системах, состав которых $n$ выражен в молярных долях компонента, указанного индексом**

| (50 мол. % $CH_3OH$+ +50 мол. % $C_6H_6$)→$CCl_4$ | | | | (50 мол. % $CH_3OH$+ +50 мол. % $CCl_4$)→$C_6H_6$ | | | | (50 мол. % $C_6H_6$+ +50 мол. % $CCl_4$)→$CH_3OH$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_{CCl_4}$ | $n_D^{20}$ | $\Delta$ | $I$ | $n_{C_6H_6}$ | $n_D^{20}$ | $\Delta$ | $I$ | $n_{CH_3OH}$ | $n_D^{20}$ | $\Delta$ | $I$ |
| 0,00 | 1,44514 | 0,109 | 6,04 | 0,00 | 1,42069 | 0,015 | 3,80 | 0,00 | 1,48006 | 0,300 | 1,97 |
| 0,198 | 1,45154 | 0,096 | 5,16 | 0,178 | 1,43898 | 0,058 | 4,60 | 0,197 | 1,46543 | 0,161 | 3,63 |
| 0,403 | 1,45565 | 0,091 | 4,10 | 0,395 | 1,45836 | 0,107 | 4,73 | 0,302 | 1,45604 | 0,105 | 4,44 |
| 0,60 | 1,45664 | 0,093 | 2,75 | 0,595 | 1,47351 | 0,184 | 3,77 | 0,393 | 1,44591 | 0,083 | 4,72 |
| 0,78 | 1,45887 | 0,095 | 1,58 | 0,785 | 1,48820 | 0,330 | 3,26 | 0,500 | 1,43343 | 0,076 | 4,79 |
| 1,00 | 1,45981 | 0,045 | 1,00 | 1,00 | 1,50013 | 0,433 | 2,94 | 0,600 | 1,41927 | 0,77 | 4,20 |
| | | | | | | | | 0,795 | 1,38367 | 0,83 | 2,44 |

Смолуховский [1]. Основываясь на работах Д. П. Коновалова, Смолуховский объяснил появление опалесценции при критической температуре смешения значительным развитием флуктуаций концентрации в растворе. Работа Смолуховского послужила отправным пунктом для теоретических исследований Эйнштейна, Рамана и других, приведших к построению современной теории молекулярного рассеяния света в растворах.

В то время как теория молекулярного рассеяния света в растворах более или менее успешно развивалась, исследование самих объектов этой теории, т. е. флуктуаций, вперед не двигалось. Подавляющее большинство работ, затрагивавших вопрос о флуктуациях в растворах, относилось лишь к кри-

Таблица 3

**Температурный коэффициент показателя преломления $dn/dt$, температурный коэффициент объемного расширения $\alpha$ и изотермический коэффициент сжимаемости $\beta_T$ в системе $C_6H_6$—$CH_3OH$**

| Мол. дробь спирта | $\frac{dn}{dt} \cdot 10^4$ град$^{-1}$ | $\alpha \cdot 10^3$ град.$^{-1}$ | $\beta_T^{20°}$ |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 6,00 | 1,23 | 94,9 |
| 0,1 | 5,90 | 1,21 | 94,2 |
| 0,2 | 5,80 | 1,19 | 94,4 |
| 0,3 | 5,70 | 1,18 | 95,0 |
| 0,4 | 5,55 | 1,18 | 96,5 |
| 0,5 | 5,35 | 1,17 | 98,8 |
| 0,6 | 5,20 | 1,17 | 101,5 |
| 0,7 | 4 95 | 1,16 | 104,4 |
| 0,8 | 4,70 | 1,17 | 108,3 |
| 0,9 | 4,40 | 1,17 | 113,4 |
| 1,0 | 4,00 | 1,18 | 120,8 |

тической области расслаивания. По этой, а также по ряду других причин в литературе укоренилось мнение, согласно которому в растворах, не расслаивающихся или находящихся вдали от критической области расслаивания, флуктуации концентрации не играют существенной роли [2]. С другой стороны, рентгенографическими исследованиями В. И. Данилова и его сотрудников [3, 4] установлено существование растворов и жидких сплавов, в которых имеются области с упаковкой, подобной упаковке чистых компонентов. Предложенная одним из нас теория в случае жидких диэлектриков приводит к следующей связи между флуктуациями концентрации одного из компонентов и составом двухкомпонентного раствора [5]:

$$\overline{(\Delta n_2)^2} = \frac{1}{N\left(\frac{1}{n_2} - \frac{2\tau\beta n_1}{RT}\right)}; \overline{(\Delta n_1)^2} = \frac{1}{N\left(\frac{1}{n_1} - \frac{2\tau\beta n_2}{RT}\right)}, \quad (1)$$

где $N$ — число молекул 1-го и 2-го компонента в рассматриваемом элементе объема раствора $\overline{(\Delta n_1)^2}$ и $\overline{(\Delta n_2)^2}$ — средний квадрат отклонения концентрации соответственно 1-го или 2-го компонента в данном элементе объема от концентрации ($n_1$ или $n_2$) этого компонента в растворе. Концентрации $n_1$ и $n_2$ выражены в молярных дробях; $\tau$ — параметр, определяющийся геометрическими и силовыми свойствами частиц, составляющих раствор. Если в растворе нет тенденции к химическому взаимодействию, то $\tau$ пропорционально квадрату разности статических диэлектрических проницаемостей отдельных компонентов [6] (при тех же $T$ и $P$)

$$\tau \sim (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2. \quad (2)$$

Считая, что сумма $\overline{(\Delta n_1)^2} + \overline{(\Delta n_2)^2}$ характеризует степень развития флуктуаций концентрации в растворе, получаем

$$\overline{(\Delta n_1)^2} + \overline{(\Delta n_2)^2} = \frac{1}{N\left(1 - \frac{2\tau\beta n_1 n_2}{RT}\right)}. \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует, что а) чем больше по абсолютной величине разность между диэлектрическими проницаемостями компонентов раствора ($\varepsilon_1 - \varepsilon_2$), тем сильнее развиты флуктуации концентрации в растворе; б) максимум флуктуаций концентрации должен иметь место при $n_1 = n_2 = 0{,}5$. Изложенные здесь выводы, как и самая теория, имеют качественный характер.

Перейдем теперь к полученным нами экспериментальным данным. Прежде всего обращает на себя внимание то, что в ряде изученных нами систем в области концентрации, близкой к $n_1 = n_2 = 0{,}5$, общая интенсивность рассеяния $I$ проходит через максимум, в то время как

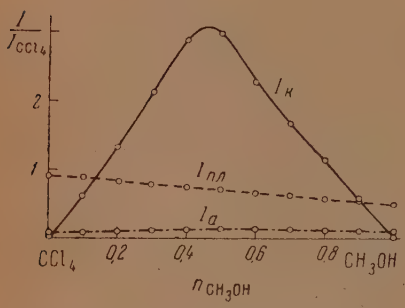



Рис. 3. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации $I_к$, плотности $I_{пл}$ и анизотропии $I_а$ в системе четыреххлористый углерод — метиловый спирт

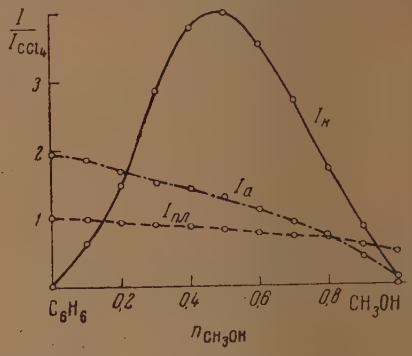



Рис. 4. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации $I_к$, плотности $I_{пл}$ и анизотропии $I_а$ в системе бензол — метиловый спирт

степень деполяризации $\Delta$ принимает минимальные значения (см., например, растворы $CCl_4 - CH_3OH$, рис. 2). Очевидно, что в этой области концентраций появляется дополнительное весьма интенсивное рассеяние. Резкое снижение $\Delta$ указывает, что это дополнительное рассеяние является поляризованным, и, следовательно, флуктуации анизотропии не могут быть его причиной. Для того чтобы выяснить источник этого рассеяния, воспользуемся результатами теории рассеяния света в растворах, поскольку она позволяет приближенно вычислить интенсивность каждой из трех главных составных частей молекулярного рассеяния света, — интенсивности рассеяния на флуктуациях плотности $I_{пл}$, на флуктуациях анизотропии $I_а$ и на флуктуациях концентрации $I_к$. Вычислив отдельно $I_{пл}$, $I_а$ и $I_к$, мы построим графики, отображающие зависимость каждой из этих компонент рассеяния от состава раствора. Так как $I_{пл}$, $I_а$ и $I_к$ пропорциональны интенсивности соответствующих флуктуаций в растворе, то мы сможем, таким образом, сделать определенные выводы о закономерностях, присущих флуктуациям концентрации плотности и анизотропии, и о взаимосвязи между этими проявлениями флуктуационного равновесия*.

Вычисление $I_{пл}$. Для системы $C_6H_6 - CH_3OH$ расчет $I_{пл}$ производился по формуле:

$$I_{пл} = \frac{\beta_т \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)^2_т}{\left[\beta_т \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)^2 \frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta}\right]_{CCl_4}} = \frac{i_{пл}}{i_{CCl_4}}, \tag{4}$$

* Отметим здесь, что приближения, принимаемые в современной теории молекулярного рассеяния света, в основном те же, что и допущения, принятые при выводе формулы (1) [7].

где $I_{пл}$ — относительная интенсивность рассеяния на флуктуациях плотности в растворе; $i_{пл}$ — абсолютная интенсивность рассеяния на флуктуациях плотности в растворе; $i_{CCl_4}$ — абсолютная интенсивность рассеяния света в четыреххлористом углероде (стандартная жидкость); $\beta_т$ — изотермическая сжимаемость; $\rho$ — плотность; $\varepsilon$ — оптическая диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon = n^2$). Величины, находящиеся в числителе правой части (4), относятся к системе $C_6H_6 - CH_3OH$, в знаменателе к четыреххлористому углероду. Вычисление $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_т$ производилось на основе эмпирически установленного соотношения [8]

$$\rho \frac{dn}{d\rho} = \frac{1}{\alpha} \frac{dn}{dt} \tag{5}$$

при помощи полученных нами значений $\alpha$ и $dn/dt$. Расчет изотермической сжимаемости $\beta_т$ (см. табл. 3) был выполнен по формуле

$$\beta_т = \beta_{ад} + \frac{\alpha^2 T}{\rho C_p} \tag{6}$$

где $\beta_{ад}$ — адиабатическая сжимаемость [9], $C_p$ — теплоемкость при постоянном давлении [10]. Результаты расчета $I_{пл}$ для системы бензол — метиловый спирт приведены на рис. 4. Из рис. 4 следует, что зависимость $I_{пл}$ от концентрации очень близка к линейной, несмотря на то что для $\beta_т$ и $C_p$ имеют место весьма большие отклонения от аддитивности. Ранее расчет $I_{пл}$ был произведен Рав [11] для системы ацетон — сероуглерод и Партасарати [12] для системы бензол — четыреххлористый углерод. В обоих этих случаях также была получена линейная зависимость. Таким образом $I_{пл}$ линейно зависит от концентрации как в случаях, когда растворы по своим свойствам близки к идеальным ($C_6H_6 - CCl_4$), так и в случаях больших отклонений от идеальности [$C_6H_6 - CH_3OH$, $CS_2 - (CH_3)_2CO$]. Исходя из этого во всех остальных исследованных нами случаях мы приняли линейную зависимость $I_{пл}$ от концентрации. Для чистых компонентов $I_{пл}$ вычислялась как разность между наблюдаемой на опыте общей интенсивностью рассеяния $I$ и интенсивностью анизотропного рассеяния $I_а$.

Вычисление $I_а$. Расчеты относительной интенсивности анизотропного рассеяния $I_а$ производились по формуле

$$I_а = \frac{13}{6} \frac{\Delta}{1 + \Delta} I. \tag{7}$$

При выводе этой формулы ориентирующее действие молекул друг на друга не принимается во внимание. Приближенный учет ориентирующего взаимодействия [13] приводит к значениям $I_а$, несколько более высоким, чем те, которые следуют из формулы (7). Однако для этого требуется знание закона межмолекулярного взаимодействия.

Результаты расчета $I_а$ приведены на рис. 3—12.

Расчет $I_к$ производился по формуле

$$I = (I_{пл} + I_к) \frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta}. \tag{8}$$

Результаты расчета приведены на рис. 3—12.

Перейдем теперь к следствиям, вытекающим из рассмотрения графиков $I_к$, $I_{пл}$ и $I_а$ на рис. 3—12.

Двухкомпонентные системы. Рассмотрение кривых для $I_к$ показывает, что в растворах, компоненты которых значительно различаются по своей диэлектрической проницаемости, имеет место интенсив-

ное рассеяние на флуктуациях концентрации. Это рассеяние достигает максимума в области концентраций, близкой к $n_1 = n_2 = 0{,}5$, и при этих концентрациях по своей интенсивности значительно превосходит все остальные виды рассеяния. Так, для системы бензол — метиловый спирт при $n_2 = 0{,}5$ (статические диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{C_6H_6} = 2.24$,

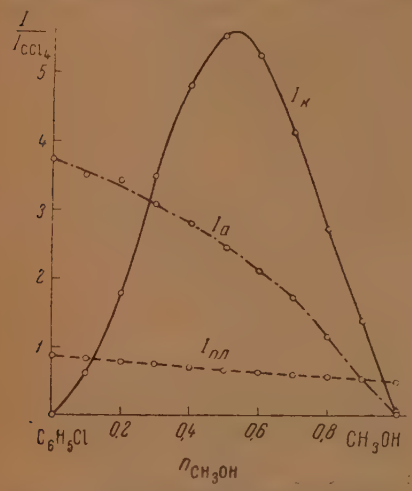



Рис. 5. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации $I_к$, плотности $I_{пл}$ и анизотропии $I_a$ в системе хлорбензол — метиловый спирт

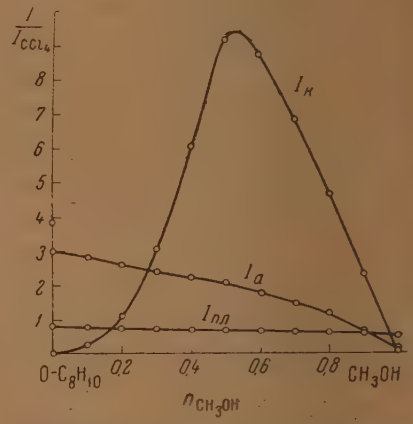



Рис. 6. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации $I_к$, плотности $I_{пл}$ и анизотропии $I_a$ в системе ортоксилол — метиловый спирт

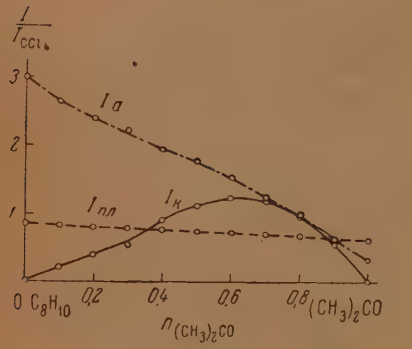



Рис. 7. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации $I_к$, плотности $I_{пл}$ и анизотропии $I_a$ в системе ортоксилол — ацетон

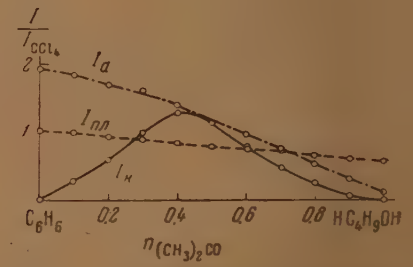



Рис. 8. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации $I_к$, плотности $I_{пл}$ и анизотропии $I_a$ в системе бензол — н.бутиловый спирт

$\varepsilon_{CH_3OH} = 31{,}2$) интенсивность рассеяния на флуктуациях концентрации составляет 58% от общей интенсивности рассеяния света, для системы $CCl_4 - CH_3OH$ ($\varepsilon_{CCl_4} = 2{,}25$) интенсивность концентрационного рассеяния в районе максимума составляет 78% от общей интенсивности, превосходит интенсивность рассеяния на флуктуациях плотности в 4,3 раза и интенсивность рассеяния на флуктуациях анизотропии в 27 раз. То же самое имеет место для системы хлорбензол — метиловый спирт ($\varepsilon_{C_6H_5Cl} = 5{,}61$) и ортоксилол—метиловый спирт ($\varepsilon_{C_8H_{10}} = 2{,}38$). В этих двух си-

стемах интенсивность рассеяния на флуктуациях концентрации весьма велика. В системе ортоксилол — метиловый спирт интенсивность концентрационного рассеяния при $n_2 = 0{,}5$ более чем в 9 раз превосходит интенсивность молекулярного рассеяния в чистом четыреххлористом углероде.

Ни одна из этих систем не расслаивается. Следовательно, растворы, не дающие расслаивания, могут обладать весьма большой интенсивностью рассеяния на флуктуациях концентрации.

При уменьшении разности диэлектрических проницаемостей компонентов, составляющих раствор, интенсивность концентрационного рассеяния быстро уменьшается.

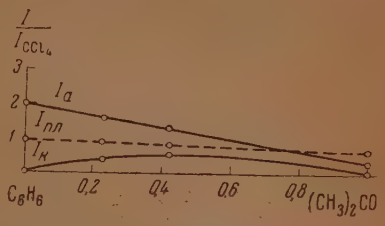



Рис. 9. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации $I_к$, плотности $I_{пл}$ и анизотропии $I_a$ в системе бензол — ацетон

В системах бензол — бутиловый спирт ($\varepsilon_{C_4H_9OH} = 19{,}2$) и ортоксилол — ацетон ($\varepsilon_{(CH_3)_2CO} = 21{,}5$) концентрационное рассеяние даже в области максимума не превосходит рассеяния на флуктуациях анизотропии. В системе бензол — четыреххлористый углерод, как показал еще Партасарати, концентрационное рассеяние очень мало.

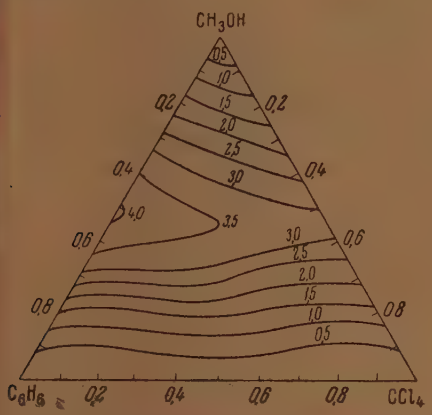



Рис. 10. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях концентрации в системе $CCl_4 — CH_3OH — C_6H_6$

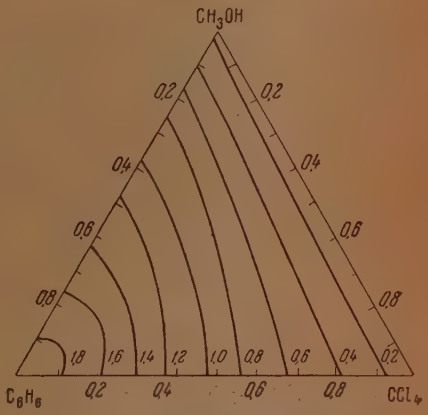



Рис. 11. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях анизотропии $I_a$ в системе $C_6H_6 — CCl_4 — CH_3OH$

Итак, с ростом разности $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|$ $I_к$ быстро растет, что указывает на соответствующий рост флуктуаций концентрации.

Этот вывод согласуется с результатами, полученными В. И. Даниловым, А. И. Даниловой и А. М. Зубко [3] для системы ацетон — вода ($\varepsilon_{H_2O} \sim 80$). В системе ацетон — вода вследствие большой разности $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$, следует ожидать появления значительных флуктуаций концентрации, что и было ими установлено.

Отметим далее, что во всех изученных нами двухкомпонентных системах максимальная интенсивность концентрационного рассеяния наблюдается при концентрациях, близких к $n_1 = n_2 = 0{,}5$. Эта закономерность лучше соблюдается для растворов с большими разностями диэлектрических проницаемостей компонентов $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ и менее четко выражена в растворах с меньшими значениями $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$.

Таким образом данные о молекулярном рассеянии полностью подтвер-

ждают приведенные выше выводы теории относительно флуктуации в растворах.

Сравнения кривых для $I_к$, $I_а$ и $I_{пл}$ на рис. 3—12 позволяют сделать выводы о связи между интенсивностями концентрационного плотностного и анизотропного рассеяния, а следовательно, о существовании связи между соответствующими видами флуктуаций. Во всех исследованных нами двухкомпонентных системах уменьшение анизотропного рассеяния сопровождается уменьшением рассеяния на флуктуациях плотности. Этот же вывод следует из рассмотрения данных Партасарати о системе $C_6H_6$ — $CCl_4$ и данных Рав о системе $CS_2$ — $(CH_3)_2CO$. Следовательно, вопреки мнению Партасарати и некоторых других авторов, флуктуации плотности и флуктуации анизотропии в растворах имеют заметную связь.

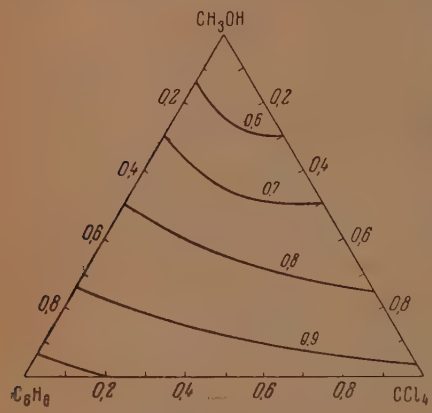



Рис. 12. Относительная интенсивность рассеяния света на флуктуациях плотности $I_{пл}$ в системе $C_6H_6$ — $CCl_4$ — $CH_3OH$

В то время как зависимость $I_{пл}$ от концентрации близка к линейной, для $I_а$ наблюдаются значительные отклонения от аддитивности. Эти отклонения, как показывают рис. 3—9, являются наибольшими в тех системах, в которых концентрационное рассеяние наиболее велико, и при тех составах, которые отвечают максимуму концентрационного рассеяния. Отсюда можно сделать вывод, что рост флуктуаций концентрации в известной мере способствует развитию флуктуаций анизотропии в растворе. Наши данные пока не позволяют сделать выводов о связи между флуктуациями концентрации и флуктуациями плотности.

## ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА $CCl_4$ — $C_6H_6$ — $CH_3OH$

До сих пор исследование молекулярного рассеяния в трехкомпонентных системах во всем интервале концентраций не производилось. Имеющиеся в литературе данные относятся к узким областям концентраций и не дают представления об общей картине зависимости $I$ и $\Delta$ от состава растворов в трехкомпонентной системе. Предпринятое нами исследование рассеяния света в системе $CCl_4$ — $C_6H_6$ — $CH_3OH$ имеет цель хотя бы отчасти заполнить этот пробел, а также выяснить те особенности, которые отличают концентрационную зависимость $I_к$, $I_{пл}$ и $I_а$ в трехкомпонентной системе от соответствующей зависимости для двухкомпонентных систем. Диаграммы (рис. 10—12), изображающие зависимость $I_к$, $I_{пл}$ и $I_а$ от состава растворов $C_6H_6$ — $CCl_4$ — $CH_3OH$, показывают, что интенсивность всех видов рассеяния света растворами, состав которых изображается точками, лежащими внутри концентрационного треугольника, имеет промежуточные значения между интенсивностями двухкомпонентных систем. Отсюда можно заключить, что структура этих растворов также носит промежуточный характер. Связь между $I_к$ и $I_а$ и $I_{пл}$ и $I_а$ в тройной системе не проявляется. Действие третьего компонента в этом случае, повидимому, затушевывает отмеченную ранее взаимосвязь между различными видами флуктуаций.

Считаем своим долгом выразить глубокую благодарность проф. П. А. Бажулину, Ф. А. Королеву, проф. В. М. Татевскому, Е. Г. Трещовой и Г. П. Мотулевич за внимание, ценные советы и содействие в работе.

## ВЫВОДЫ

1. Измерена относительная интенсивность и степень деполяризации молекулярного рассеяния света в двухкомпонентных системах бензол — метиловый спирт, бензол — ацетон, бензол — н. бутиловый спирт, четыреххлористый углерод — метиловый спирт, хлорбензол — метиловый спирт, ортоксилол — метиловый спирт, ортоксилол — ацетон и в трехкомпонентной системе бензол — четыреххлористый углерод — метиловый спирт, при температуре 20°.

2. Вычислены относительные интенсивности рассеяния света на флуктуациях плотности $I_{пл}$, флуктуациях анизотропии $I_а$ и флуктуациях концентрации $I_к$ и построены графики, отображающие зависимость $I_{пл}$, $I_а$ и $I_к$ от состава растворов.

3. Показано, что $I_{пл}$ линейно зависит от концентрации как в случаях, когда растворы по своим свойствам близки к идеальным, так и в случаях больших отклонений от идеальности.

4. В растворах, не расслаивающихся, но имеющих большую разность в значениях статических диэлектрических проницаемостей компонентов, рассеяние света на флуктуациях концентрации при эквимолекулярных соотношениях компонентов значительно превосходит все остальные виды рассеяния. При уменьшении разности $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|$ интенсивность концентрационного рассеяния быстро уменьшается.

Максимальная интенсивность концентрационного рассеяния в двухкомпонентных системах наблюдается при концентрациях, близких к $n_2 = 0{,}5$. Эти результаты подтверждают полученные ранее теоретические выводы.

5. Интенсивность всех видов рассеяния в трехкомпонентной системе $CCl_4$—$C_6H_6$—$CH_3OH$ имеет промежуточные значения между интенсивностями соответствующих двухкомпонентных систем.

6. Дана характеристика структуры исследованных двух- и трехкомпонентных растворов.

7. Линейные размеры флуктуаций концентрации для всех указанных выше растворов значительно меньше длин волн видимой части спектра.

8. Рассмотрена связь между флуктуациями концентрации и флуктуациями анизотропии, а также между флуктуациями плотности и флуктуациями анизотропии в двух- и трехкомпонентных растворах.

9. Вычислена изотермическая сжимаемость растворов бензол — метиловый спирт при 20°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.II.1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Smoluchowsky, Ann. d. Phys., 25, 205, 1908.
2. S. Bhagawantham, Scattering of Light. a. Raman Effect, 1942.
3. В. И. Данилов, А. М. Зубко и А. И. Данилова, ЖЭТФ, 19, 243, 1949.
4. А. И. Данилова и В. И. Данилов, Проблемы металловедения и физика металлов, Металлургиздат, Москва, 1951, стр. 31.
5. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 27, 87, 1953.
6. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 26, 1834, 1952.
7. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 25, 1103, 1951.
8. C. J. Carr a. Zimm, Jour. Chem. Phys., 18, 1616, 1950.
9. Н. Г. Михайлов и А. А. Чисторазум, ДАН, 81, 779, 1951.
10. В. П. Скрипов, Диссертация, МГУ, 1953.
11. K. Rav, Phys. Rev., 22, 78, 1923.
12. S. Partasarathy, Ind. Jour. Phys., 8, 275, 1934.
13. А. И. Ансельм, ЖЭТФ, 17, 489, 1947.

# ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НАТРИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ

*Р. М. Васенин и С. В. Горбачев*

При помощи описанной ранее [1—3] методики исследовался катодный процесс при разряде ионов меди в присутствии ионов натрия. Исследование проводилось при температурах 20—70°С. Содержание сернокислой меди в растворе составляло 0,1 *m* (*m* — моляльность). Ионы добавки вводились в раствор в виде сернокислого натрия в концентрации от 0,1 до 1,25 *m*. При более высоких концентрациях сернокислого натрия при температура ниже 32°С выпадал осадок $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Была исследована также температурная зависимость электропроводности и вязкости растворов.

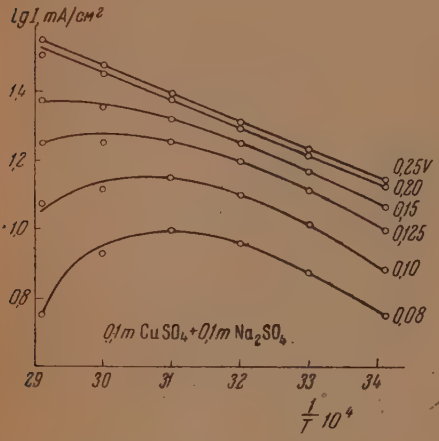



Рис. 1. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

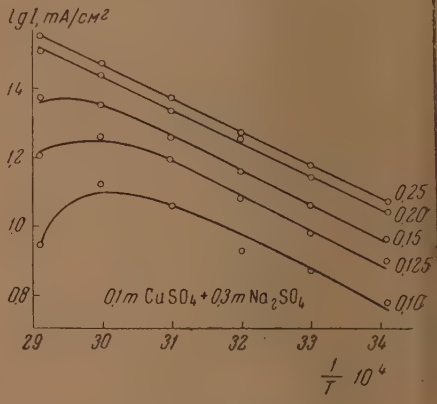



Рис. 2. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

При осаждении меди из растворов $CuSO_4$ с добавкой ионов натрия наблюдаемая зависимость между плотностью тока и поляризацией имеет такой же характер, что и при осаждении меди в присутствии ионов калия [2] и лития [3]. Поэтому опытные данные приводятся не в виде поляризационных кривых, а в виде зависимости $\lg I - 1/T$ при различных потенциалах (рис. 1—6), так как эта зависимость дает возможность определения природы поляризации, связанной с электродным процессом. Как видно из рисунка, в растворах, содержащих ионы натрия, фазовая поляризация, имеющая место при осаждении меди из нейтральных и подкисленных растворов сернокислой меди [1], проявляется в широком интервале потенциалов, но ее влияние на общую величину поляризации уменьшается при увеличении концентрации добавки. При концентрации сернокислого натрия в растворе, большей 0,75 *m*, фазовая поляризация не проявляется совершенно, что наглядно иллюстрируется полным спрямлением кривых при всех потенциалах (рис. 5, 6).

Кроме того, в случае осаждения меди в присутствии ионов натрия так же, как это показано в предыдущих работах [2, 3], обнаруживается

плавный переход фазовой поляризации в концентрационную, что доказывается постепенным переходом кривых в прямые с увеличением потенциала при постоянной концентрации добавки. Например, при небольших концентрациях сернокислого натрия (рис. 1,2) и сравнительно небольших потенциалах зависимость между $\lg I$ и $1/T$ выражается кривыми, проходящими через максимум. При повышении катодного потенциала кривые

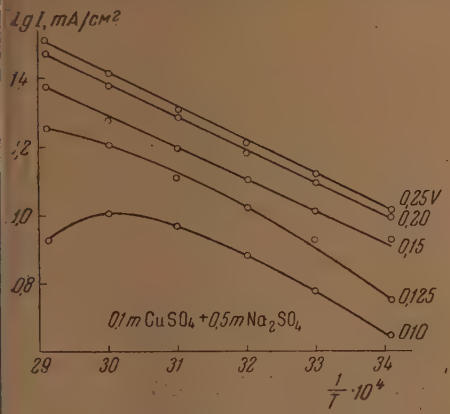



Рис. 3. Зависимость $\lg I$ от $1/T$.

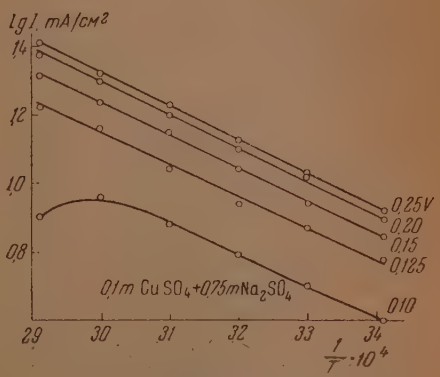



Рис. 4. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

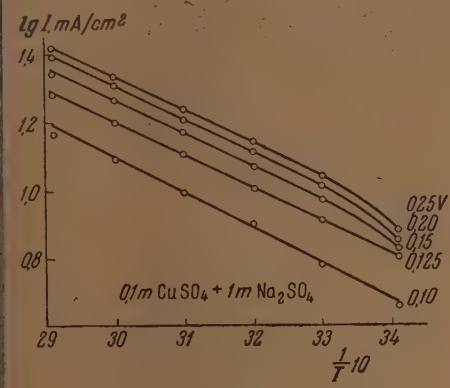



Рис. 5. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

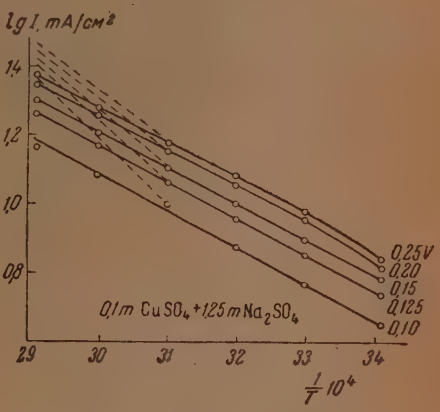



Рис. 6. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

с макисимумом постепенно выравниваются и переходят вначале в кривые без максимума, а затем при потенциале 0,20V в прямые. При концентрациях $Na_2SO_4$ 0,5 и 0,75 *m* (рис. 3, 4) переход кривых в прямые происходит при 0,15 и 0,125V, соответственно. В растворах с еще большим содержанием ионов натрия (рис. 5, 6) экспериментальные данные удовлетворительно укладываются на прямые при всех потенциалах. Таким образом на графиках $\lg I$—$1/T$ можно достаточно отчетливо определить тот интервал потенциалов для каждого раствора, в котором кривые, характеризующие фазовую поляризацию, переходят в прямые, и где, следовательно, скорость подвода ионов меди и их разряда становится более медленной по сравнению со скоростью образования кристаллических зародышей металла. Этот интервал потенциалов зависит от концентрации постороннего катиона.

На рис. 6 пунктиром нанесены прямые, соответствующие поляризационным кривым (при температурах 60—70° С), полученным с катодом без экрана. Эффективная энергия активации, рассчитанная по этим кривым, имеет величину 7000—8000 кал/моль. Такая величина энергии активации характеризует химическую поляризацию. Этот факт увеличения эффективной энергии активации при высоких температурах, как мы уже показали в предыдущей работе [2], объясняется тем, что при температурах 60—70° С возникает конвекция, которая доставляет к поверхности электрода достаточное количество реагирующих ионов, и поэтому подвод вещества к поверхности электрода, т. е. диффузия ионов меди, не является лимитирующим процессом, и самой медленной стадией оказывается сама химическая реакция.

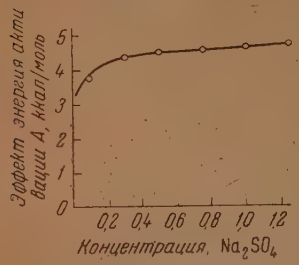



Рис. 7. Зависимость эффективной энергии активации, $A_э$ рассчитанной при потенциале 0,25V, от концентрации сернокислого натрия

Для всех растворов при потенциале, равном 0,25V, достигается предельный ток и на графиках $\lg I - 1/T$ по полученным данным можно провести прямые и рассчитать эффективную энергию активации. Рассчитанная при этих условиях энергия активации в зависимости от концентрации ионов натрия имеет значение 4000—4500 кал/моль. С увеличением концентрации добавки эффективная энергия активации увеличивается (рис. 7).

В табл. 1 приведены значения электропроводности и вязкости растворов при различных температурах. Вычисленные по этим данным энергии активации электропроводности и вязкости имеют значения хотя и меньшие, но сравнимые с величинами эффективной энергии активации электродного процесса. Увеличение концентрации сернокислого натрия в растворе

Таблица 1

**Значения удельной электропроводности и вязкости растворов сернокислой меди с добавкой сернокислого натрия**

| | $m$ $Na_2SO_4$ | $t$°C 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | $A_\varkappa$ $\frac{кал}{моль}$ | $A_\eta$ $\frac{кал}{моль}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varkappa$ | 0,1 | 0,017 | 0,02 | 0,024 | 0,027 | 0,03 | 0,033 | 2830 | |
| $\eta$ | | 1,035 | 0,815 | 0,68 | 0,55 | 0,47 | 0,4 | | 3800 |
| $\varkappa$ | 0,3 | 0,038 | 0,047 | 0,056 | 0,064 | 0,073 | 0,08 | 2870 | |
| $\varkappa$ | 0,5 | 0,055 | 0,067 | 0,08 | 0,093 | 0,106 | 0,116 | 2960 | |
| $\eta$ | | 1,175 | 0,95 | 0,795 | 0,654 | 0,534 | 0,453 | | 3900 |
| $\varkappa$ | 0,75 | 0,07 | 0,088 | 0,102 | 0,12 | 0,133 | 0,151 | 3000 | |
| $\varkappa$ | 1,0 | 0,083 | 0,102 | 0,126 | 0,141 | 0,158 | 0,18 | 2960 | |
| $\eta$ | | 1,51 | 1,172 | 0,965 | 0,794 | 0,652 | 0,548 | | 4000 |
| $\varkappa$ | 1,2 | 0,092 | 0,116 | 0,14 | 0,164 | 0,186 | 0,212 | 2960 | |
| $\eta$ | | 1,655 | 1,27 | 1,043 | 0,853 | 0,703 | 0,588 | | 4050 |

сернокислой меди вызывает увеличение вязкости и энергии активации вязкости и электропроводности, что, в свою очередь, вызывает увеличение эффективной энергии активации концентрационной поляризации, поскольку в этих условиях наиболее медленной стадией является диффузия ионов меди к поверхности электрода.

В предыдущей работе [3] было показано, что в присутствии ионов лития при осаждении меди наблюдается некоторое снижение катодной поляризации. Аналогичное, но слабее выраженное снижение поляризации

при небольших концентрациях добавки наблюдается и в растворах с добавкой ионов натрия (рис. 8, 9). По абсолютной величине это снижение совершенно незначительно и не превышает 8—10 mV при температурах 20—40° С и плотности тока 4,6,8 mA/см² (рис. 8), причем уменьшение поляризации наблюдается лишь при концентрации сернокислого натрия, равной 0,1 $m$. При более высоких концентрациях сернокислого натрия происходит увеличение поляризации. Характерно, что при тех же плотностях тока, что и в случае растворов, содержащих ионы лития [3], поляризация электрода с увеличением концентрации $Na_2SO_4$ происходит плавно без резкого возрастания и даже несколько снижается при дальнейшем (с 0,75 $m$) повышении концентрации сернокислого натрия. При больших плотностях тока поляризация круто увеличивается с повышением концентрации ионов натрия в растворе (рис. 8,9, верхние кривые).

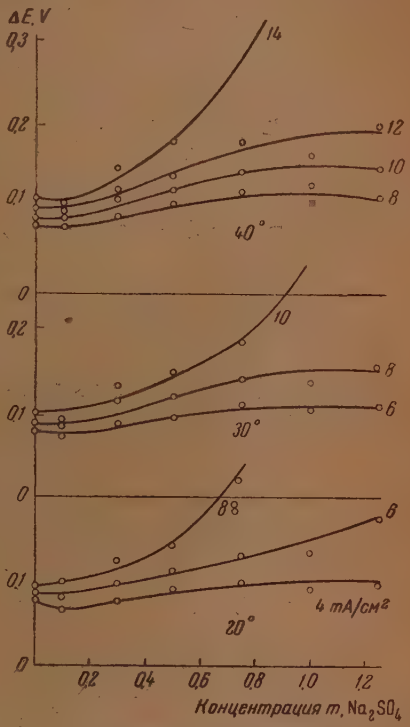



Рис. 8. Зависимость поляризации от концентрации сернокислого натрия

Зависимость плотности тока от концентрации сернокислого натрия при осаждении меди представлена на рис. 10. Величина предельного тока при потенциале, равном 0,20 V, в исследованном интервале концентраций добавки снижается в 2,5 раза для температуры 10°С и примерно в 2 раза для остальных температур. Снижение величины предельного тока с увеличением концентрации сернокислого натрия происходит по тому же уравнению, что и для растворов с добавкой сернокислого лития [3]

$$I_{пр} = \frac{1}{k_1 + k_2 m},$$

где $I_{пр}$ — предельный ток, $m$ — концентрация, $k_1$ и $k_2$ — постоянные.

Снижение величины плотности тока при потенциалах, равных 0,10—0,15 V, исключая растворы с концентрацией добавки, меньшей 0,1 $m$ и большей 0,75 $m$, при некоторых температурах также подчиняется этому уравнению.

При концентрациях добавки, меньших 0,1 $m$, при низких потенциалах (0,10—0,125 V) и температурах 20—40° С происходит незначительное по величине повышение плотности тока (~ 1 mA/см²). В растворах с концентрациями сернокислого натрия, превышающих 0,75 $m$, плотность тока при потенциалах 0,10—0,15 V сохраняет по существу постоянное значение или незначительно снижается, причем это предельное значение плотности тока примерно в два раза меньше плотности тока при осаждении меди в отсутствие посторонних электролитов.

Таким образом при осаждении меди в присутствии ионов натрия, хотя и в меньшей степени, чем в присутствии ионов лития [3], при определенных условиях происходит увеличение скорости электродного процесса. Этот факт объясняется, так же как и для случая осаждения меди с добавкой ионов лития [3], тем, что посторонний катион, вводимый в раствор, изменяет структуру гидратной оболочки реагирующего иона [4] и таким образом изменяет энергетический барьер, препятствующий про-

теканию электрохимической реакции. Более слабое влияние ионов натрия обусловлено меньшей дегидратирующей способностью последних, так как энергия гидратации, а следовательно, и степень гидратации иона натрия значительно меньше, чем у иона лития [5].

При увеличении концентрации ионов натрия основную роль в изменении скорости электродного процесса начинают играть уменьшение активности ионов осаждаемого металла и торможение электрохимической реакции в результате притяжения посторонних катионов к поверхности

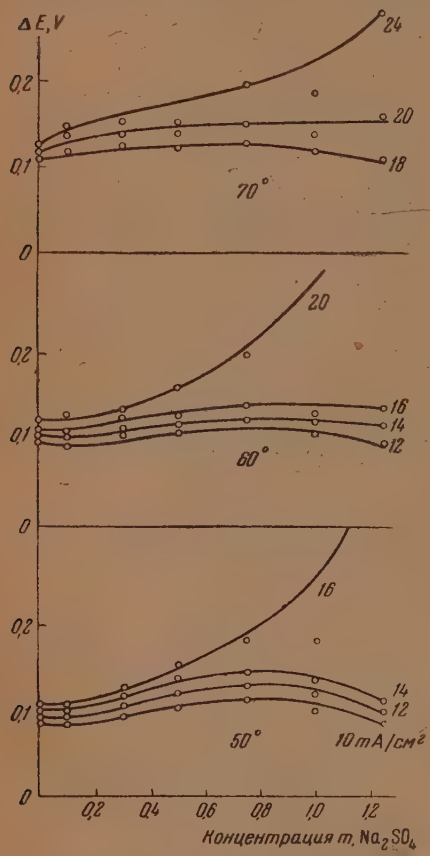



Рис. 9. Зависимость поляризации от концентрации сернокислого натрия

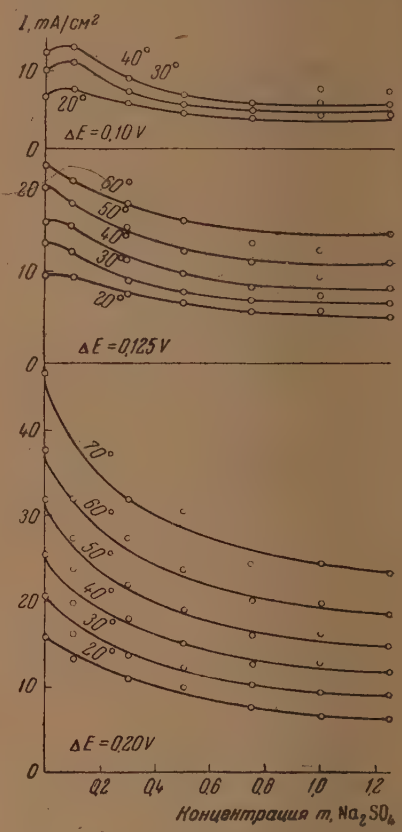



Рис. 10. Зависимость плотности тока от концентрации сернокислого натрия

электрода. Притяжение посторонних частиц к поверхности электрода требует от реагирующего иона предварительного их вытеснения [6], на что затрачивается некоторое количество энергии: чем больше концентрация посторонних катионов, тем большее количество энергии необходимо затратить для вытеснения последних, вследствие чего скорость процесса (плотность тока при постоянном потенциале и температуре) с увеличением концентрации ионов натрия уменьшается.

## ВЫВОДЫ

1. При исследовании катодной поляризации при осаждении меди в присутствии ионов натрия экспериментально обнаружен плавный переход фазовой поляризации в концентрационную с увеличением приложенного потенциала.

2. При добавлении в раствор сернокислой меди ионов натрия в концентрации, не превышающей концентрацию основного электролита, при определенных условиях наблюдается незначительное по величине снижение поляризации и повышение плотности тока.

3. Увеличение скорости электродного процесса объясняется изменением степени гидратации ионов меди под влиянием гидратации посторонних катионов, а уменьшение плотности тока при более высоких концентрациях добавки — уменьшением активности ионов меди и увеличением количества притянутых к электроду ионов натрия.

4. Исследована температурная зависимость вязкости и электропроводности растворов.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
21.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 261, 1953.
2. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 135, 1954.
3. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 1795, 1954.
4. Н. А. Изгарышев и Х. М. Равикович, ЖРФ-ХО, ч. хим., 62, 255, 1930.
5. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
6. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 1494, 1951.

# ВЛИЯНИЕ ИОНОВ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ

*С. В. Горбачев и Р. М. Васенин*

В настоящей работе приведены данные (в виде зависимости $\lg I - 1/T$ при различных потенциалах) по исследованию влияния ионов рубидия и цезия на катодный процесс при выделении меди. Основным электролитом, так же как и в предыдущих работах [1—3], служил раствор сернокислой меди 0,1 $m$ концентрации ($m$ — моляльность). Посторонние катионы вводились в раствор в виде сернокислых солей различных концентраций. Изменение плотности тока в зависимости от поляризации измерялось при температурах 20—70° С. При этих же температурах исследовалась электропроводность и вязкость растворов.

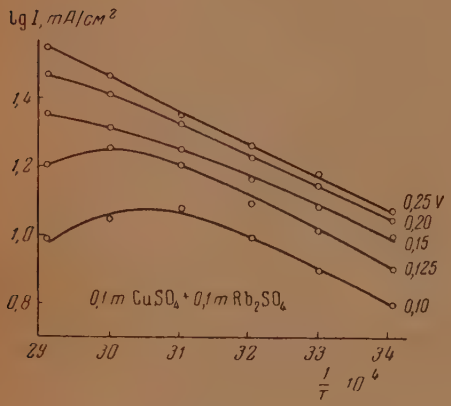



Рис. 1. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

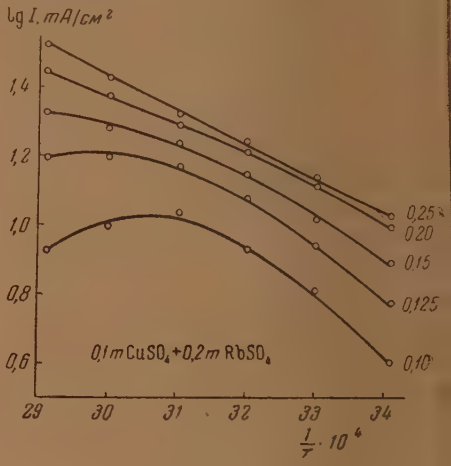



Рис. 2. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

При осаждении меди в присутствии ионов рубидия и цезия, так же как и в присутствии других ионов щелочных металлов (калия [1], лития [2] и натрия [3]), наблюдается постепенный переход фазовой поляризации в концентрационную и химическую при изменении условий электролиза. В растворах, содержащих ионы рубидия, зависимость $\lg I - 1/T$ (рис. 1—3) в значительном интервале потенциалов выражается кривыми при всех исследованных концентрациях сернокислого рубидия. Полное спрямление кривых наблюдается только при потенциале 0,25 V. Для растворов с добавкой сернокислого цезия анологичная зависимость представлена на рис. 4—7. В этом случае кривые получаются только при осаждении меди из растворов, содержащих 0,1$m$ сернокислого цезия (рис. 4), и при потенциалах, не превышающих потенциала 0,15 V. При более высоких потенциалах полученные данные удовлетворительно укладываются на прямые. В растворах с концентрацией сернокислого цезия больше 0,1 $m$ (рис. 5—7) при всех потенциалах получаются прямые с различным в зависимости от потенциала углом наклона.

Во всех случаях осаждения меди мы отмечали [1—3], что фазовая поляризация, сопровождающая этот процесс, исчезает при введении в раствор посторонних ионов щелочных металлов определенной концентрации. Концентрация постороннего катиона, при которой происходит переход фазовой поляризации в концентрационную и химическую, т. е. те условия, при которых скорость образования и роста кристаллических зародышей становится сравнимой, а затем начинает превышать скорость подвода и разряда ионов меди, зависит от природы постороннего катиона.

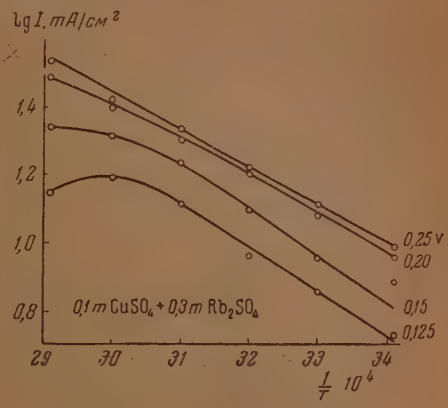



Рис. 3. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

В растворах, содержащих ионы лития [2], фазовая поляризация при осаждении меди проявляется до концентрации $Li_2SO_4$, равной 1,0 *m*. В растворах, содержащих ионы других щелочных металлов, соответственно: $Na_2SO_4$—0,75 *m* [3], $K_2SO_4$— 0,4 *m* [1] и $Cs_2SO_4$—0,1 *m*. Для случая осаждения меди в присутствии ионов рубидия, как это следует из рис. 3, при концентрации 0,3 *m* фазовая поляризация проявляется фактически до потенциала 0,20V, но можно думать, что при концентрации 0,4 *m* $Rb_2SO_4$ влияние фазовой поляризации

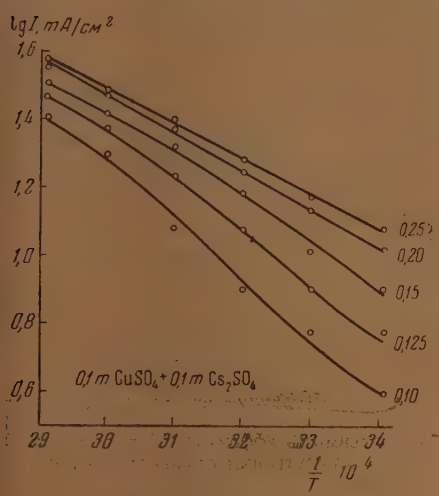



Рис. 4. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

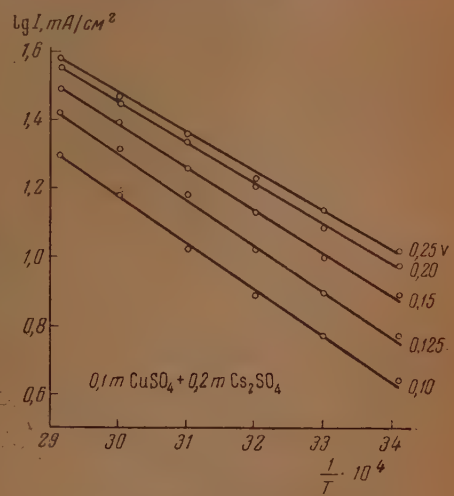



Рис. 5. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

в общей ее величине будет незначительно. Катионы щелочных металлов по их действию на фазовую поляризацию могут быть поставлены в следующий ряд:

$$Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+.$$

Наименьшее влияние на процесс электрокристаллизации оказывает ион лития, наибольшее — ион цезия.

Причина подобного влияния посторонних катионов объясняется, вероятно, следующим. Во-первых, посторонние катионы могут оказывать непосредственное влияние на процесс образования и роста кристалли-

ческих зародышей. Известно, например, что посторонние катионы оказывают значительное влияние на текстуру получаемого металлического осадка. Более совершенная ориентация кристаллов никелевых и медных покрытий, по данным П. С. Макарьевой [4], получается в присутствии катионов $Na^+$, $K^+$ и $NH_4^+$. Механизм влияния катионов на стадию электро-

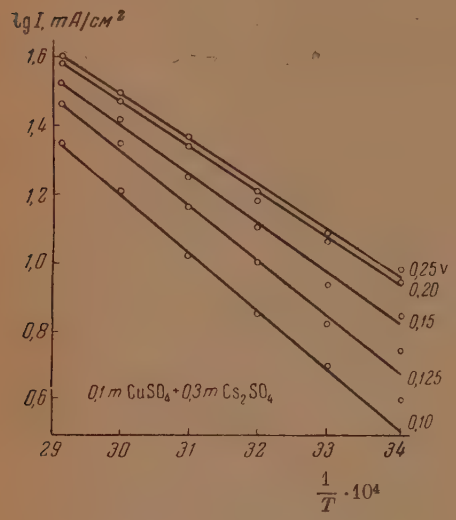



Рис. 6. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

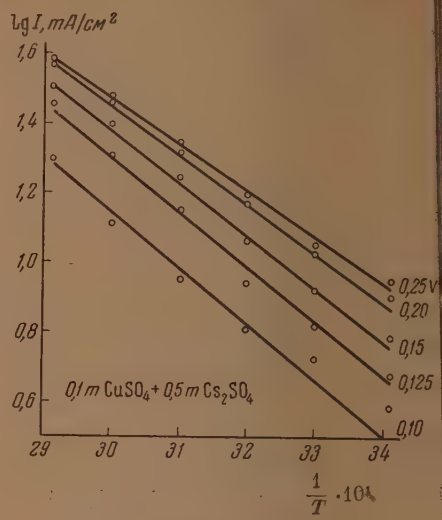



Рис. 7. Зависимость $\lg I$ от $1/T$

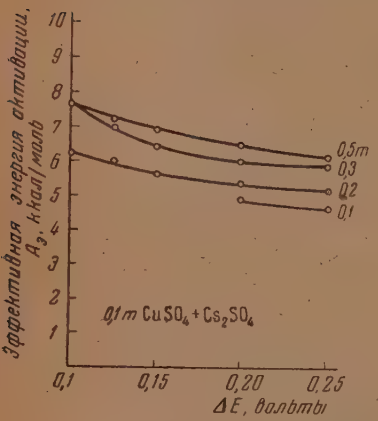



Рис. 8. Зависимость эффективной энергии активации от потенциала

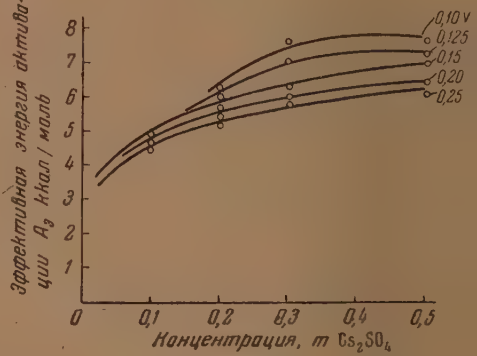



Рис. 9. Зависимость эффективной энергии активации от концентрации сернокислого цезия

кристаллизации не вполне ясен, но определенно зависит от природы постороннего катиона. Интенсивность влияния зависит также и от концентрации катиона. Во-вторых, присутствие посторонних катионов может сказываться на скорости самой электрохимической реакции. Замедление скорости разряда ионов может привести к тому, что она будет полностью лимитировать скорость всего электродного процесса. В этом случае посторонние катионы изменяют не только активность разряжающихся ионов, но и энергию активации их разряда. Изменение энергии активации электрохимической реакции должно зависеть от природы и концентрации постороннего катиона. Вполне возможно, что посторонние катионы влияют на обе стадии электродного процесса.

Как и в случае осаждения меди в присутствии ионов лития [2], натрия [3] и калия [1], процесс осаждения меди из растворов, содержащих ионы рубидия и цезия (небольших концентраций), сопровождается фазовой поляризацией, которая с увеличением потенциала постепенно переходит в концентрационную. Концентрационная поляризация характеризуется эффективной энергией активации, имеющей величину от 4500 до 5000 кал/моль для растворов с добавкой сернокислого рубидия в концентрации от 0,1 до 0,3 *m* и от 5000 до 6200 кал/моль для растворов с содержанием сернокислого цезия от 0,1 до 0,5 *m*. Эта величина энергии активации, рассчитываемая при потенциалах 0,20—0,25 V, характеризует диффузионный процесс, поскольку при указанных потенциалах достигается предельный ток. Кроме того, диффузионная природа процесса при данных условиях доказывается тем, что эта величина эффективной энергии активации не зависит от потенциала. Наглядно постоянство энергии активации электродного процесса, рассчитанной при потенциале 0,20—0,25 V, иллюстрируется рис. 8, на котором представлена зависимость энергии активации от потенциала. Из рис. 8 следует, что эффективная энергия активации при небольших потенциалах, имеющая значение 8000 кал/моль (для раствора с концентрацией $Cs_2SO_4$, равной 0,5 *m*), с увеличением потенциала постепенно снижается и при потенциалах 0,20—0,25 V принимает постоянное значение, не зависящее от потенциала. Из этого же рисунка и рис. 9 следует, что эффективная энергия активации процесса является функцией концентрации добавки и увеличивается с увеличением последней. Возрастание эффективной энергии активации с увеличением концентрации добавки происходит по уравнению:

$$A = \alpha m^{\beta}. \qquad (1)$$

Значения коэффициентов α и β для случая осаждения меди в присутствии сернокислого цезия приведены в табл. 1.

Таблица 1

| ΔE(V) | 0,25 | | 0,20 | | 0,15 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | α | β | α | β | α | β |
| | 7430 | 0,22 | 7590 | 0,20 | 8430 | 0,215 |

Таблица 2

**Значения удельной электропроводности растворов сернокислой меди с добавкой сернокислых солей рубидия и цезия**

| | *m* | *t*°C | | | | | | $A_{\chi}$ $\frac{кал}{моль}$ | $A_{\eta}$ $\frac{кал}{моль}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | | |
| $Rb_2SO_4$ | 0,1 | 0,022 | 0,028 | 0,032 | 0,038 | 0,041 | 0,046 | 2600 | 3300 |
| | 0,2 | 0,035 | 0,044 | 0,051 | 0,058 | 0,066 | 0,073 | 2600 | 3300 |
| | 0,3 | — | — | — | 0,079 | 0,089 | 0,1 | | |
| $Cs_2SO_4$ | 0,1 | 0,022 | 0,027 | 0,031 | 0,035 | 0,04 | 0,043 | 2650 | 3300 |
| | 0,2 | 0,035 | 0,042 | 0,048 | 0,055 | 0,062 | 0,071 | 2600 | 3300 |
| | 0,3 | 0,048 | 0,056 | 0,066 | 0,075 | 0,085 | 0,093 | 2550 | 3300 |
| | 0,5 | 0,073 | 0,087 | 0,10 | 0,112 | 0,123 | 0,143 | 2650 | 3300 |

В табл. 2 приведены значения энергии активации электропроводности и вязкости, подсчитанные по данным, полученным нами из измерения вязкости и электропроводности растворов при различных температурах (20—70° С). Сравнение этих величин со значением эффективной энергии активации электродного процесса показывает, что последняя имеет величину, отличную от величины энергии активации электропроводности и вязкости. Особенно сильно различаются эти величины для растворов, содержащих ионы цезия. Вязкость растворов, содержащих ионы рубидия и цезия (так же как и калия [1]), при исследованных концентрациях добавок практически не отличается от вязкости дестиллированной воды.

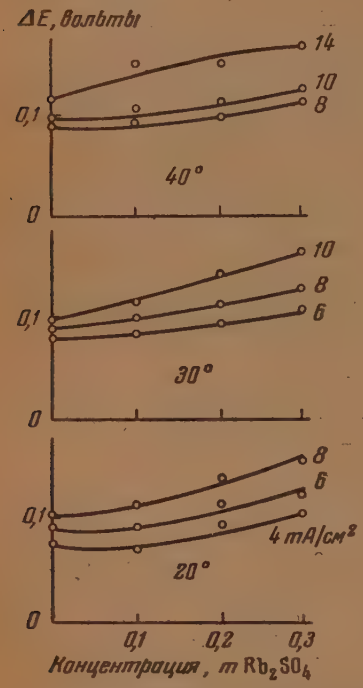



Рис. 10. Зависимость поляризации от концентрации сернокислого рубидия

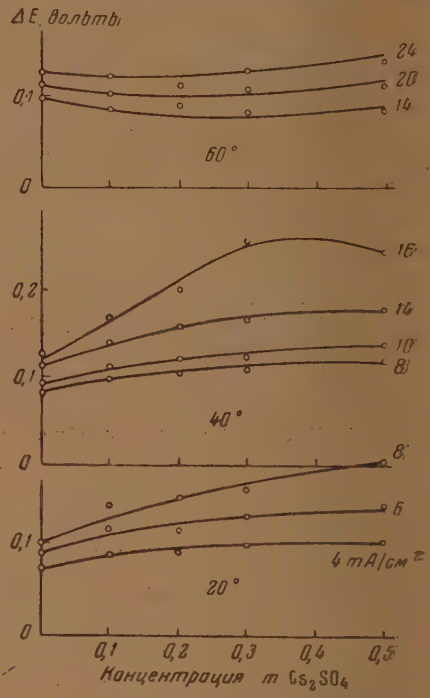



Рис. 11. Зависимость поляризации от концентрации сернокислого цезия

Возможные отклонения в определении вязкости растворов с указанными ионами попадают в пределы ошибок опыта. Вычисленная по литературным данным [5] энергия активации вязкого течения воды равна 3300 кал/моль, а энергия активации концентрационной поляризации, полученной при осаждении меди в присутствии ионов цезия, в зависимости от концентрации $Cs_2SO_4$ 5000—6200 кал/моль, т. е. в полтора-два раза выше. Таким образом на основании как настоящей, так и предыдущих работ [1—3] можно заключить, что энергия активации, характеризующая диффузионную стадию электродного процесса, при введении в раствор посторонних катионов повышается по сравнению с энергией активации электропроводности и вязкости. Следовательно, при потенциалах 0,20 V и выше посторонние катионы затрудняют подвод ионов меди к поверхности электрода.

Влияние посторонних ионов на эффективную энергию химической поляризации для большинства исследованных ионов (литий [2], натрий [3], калий [1] и рубидий) совершенно неопределенно, так как при потенциалах ниже 0,15 V и небольших концентрациях добавки наиболее медленной

стадией является стадия зарождения кристалликов металла (фазовая поляризация). Единственной добавкой, в присутствии которой при электроосаждении меди можно проследить за изменением эффективной энергии активации, характеризующей химическую поляризацию, является ион цезия. Влияние это аналогично влиянию на концентрационную поляризацию: при возрастании концентрации ионов цезия в растворе сернокислой меди энергия активации электродного процесса увеличивается не только при потенциалах 0,20—0,25 V, но и при потенциалах 0,10—0,15V (рис. 9). Наиболее сильно энергия активации электродного процесса повышается при потенциале 0,10 V.

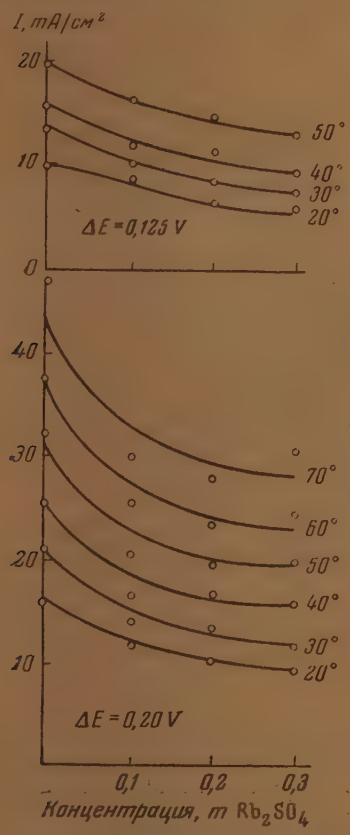



Рис. 12. Зависимость плотности тока от концентрации сернокислого рубидия

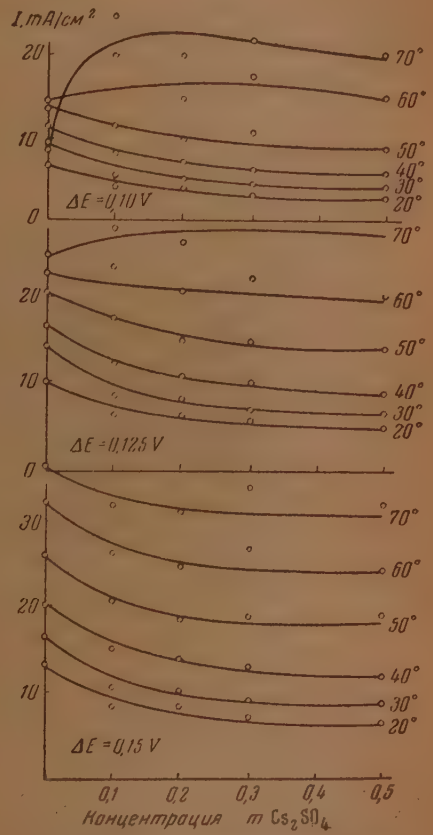



Рис. 13. Зависимость плотности тока от концентрации сернокислого цезия

Зависимость поляризации от концентрации ионов рубидия и цезия (рис. 10, 11) аналогична такой же зависимости, полученной при осаждении меди в присутствии ионов калия [1]. При введении в раствор сернокислых солей рубидия и цезия в возрастающих концентрациях поляризация увеличивается практически при всех температурах. Исключение составляют лишь высокие температуры (60—70° С), при которых наблюдается незначительное по величине снижение поляризации (рис. 11).

При осаждении меди из растворов, содержащих ионы рубидия и цезия (рис. 12, 13), с возрастанием концентрации постороннего электролита величина предельного тока вначале резко снижается и уже при концентрации добавки, равной 0,2—0,3 $m$, достигает своего минимального для дан-

ной температуры значения, равного примерно половине предельного тока, полученного при осаждении меди в отсутствие посторонних катионов. При потенциалах 0,10—0,15 V плотность тока при температурах 20—50°C резко снижается уже при введении в раствор добавки 0,1 *m* концентрации и при дальнейшем повышении концентрации посторонних солей или незначительно снижается, или сохраняет постоянное значение. При температурах 60—70° C плотность тока при увеличении концентрации добавки проходит через максимум (рис. 13), так как с увеличением концентрации постороннего катиона влияние фазовой поляризации в общей величине поляризации уменьшается и скорость процесса возрастает. Повышения плотности тока при низких температурах (20—50° C) в этом случае не наблюдается. Следовательно, ионы рубидия и цезия, так же как и ионы калия [1], при всех исследованных концентрациях уменьшают скорость электродного процесса.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние ионов рубидия и цезия на катодный процесс при выделении меди.

2. Показано, что поляризация электрода при введении в раствор солей рубидия и цезия увеличивается, а плотность тока уменьшается.

3. Обнаружено, что эффективная энергия активации увеличивается с увеличением концентрации сернокислого цезия и имеет наибольшие значения при низких потенциалах и больших концентрациях добавок.

4. Показано, что концентрация постороннего катиона, при которой скорость зарождения кристалликов металла становится сравнимой со скоростью подвода и разряда ионов металла, зависит от природы постороннего катиона.

Исследованные ионы по их способности влиять на фазовую поляризацию могут быть поставлены в следующий ряд:

$$Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+.$$

Наиболее сильно и при наименьших концентрациях ускоряют стадию кристаллизации (или уменьшают скорости других стадий электродного процесса) ионы цезия, наименее — ионы лития.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
21.II.1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 135, 1954.
2. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 1795, 1954.
3. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 1922, 1954.
4. П. С. Макарьева, Журн. физ. химии, 17, 169, 1943.
5. Справочник химика, т. 2, стр. 864, Госхимиздат, 1951.

# О КИНЕТИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ДИЗЕЛЯ

*А. С. Соколик и В. Я. Басевич*

Важнейшей частью процесса сгорания в дизельном цикле является самовоспламенение топлива, впрыскиваемого в воздух, нагретый от сжатия. Несмотря на общепризнанную важность этой стадии для понимания процесса сгорания и управления им, до сих пор не были осуществлены исследования, в результате которых можно было бы дать обоснованную кинетическую характеристику физико-химических явлений этой части дизельного цикла.

Это обстоятельство связано со специфическими трудностями исследования самовоспламенения в таких условиях, когда на химические явления налагаются явления физико-механические, т. е. испарение топлива и смесеобразование.

Недостаток знаний природы самовоспламенения в условиях неоднородного заряда пытаются обойти двумя путями:

1) либо пренебрегают особенностями явления, связанными с неоднородностью заряда, и рассматривают формально весь процесс сгорания, как непрерывное развитие химической реакции в объеме однородной газовой смеси;

2) либо пренебрегают химической стороной явления и рассматривают самовоспламенение как явление, зависящее только от испарения топлива.

Исследование самовоспламенения в дизеле чисто химическими методами, именно анализом проб, отобранных в различные моменты цикла, обнаруживает в ходе предпламенного окисления наличие ряда промежуточных продуктов — перекисей, формальдегида и высших альдегидов, кетонов, окиси углерода [1].

Однако эти опытные данные, как бы они ни были интересны сами по себе, не привели и не могли привести к формулировке отчетливых представлений о кинетической природе самовоспламенения.

В работе одного из авторов [2], на основе только общих соображений о свойствах высоко- и низкотемпературного самовоспламенения и анализа ряда косвенных экспериментальных данных, был сделан вывод, что в дизеле имеет место двустадийное низкотемпературное самовоспламенение, аналогичное самовоспламенению, вызывающему детонацию в двигателе.

Одним из главных результатов настоящего исследования и является основанный на непосредственных экспериментальных наблюдениях вывод о двустадийной природе самовоспламенения в дизеле.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Установка. Проведение физико-химических наблюдений, особенно оптическим методом, в условиях работающего двигателя крайне осложнено очевидными трудностями, связанными с высокой термической напряженностью деталей, отложением сажи и нагара на внутренних деталях цилиндра, трудностью фиксирования определенных физических условий и т. д. Поэтому для проведения наших опытов была использована специальная установка, на которой может быть воспроизведен одиночный рабочий цикл дизеля* со впрыском определенной порции топлива в последней

* Конструкция установки одиночного цикла разработана и подробно описана А. Н. Воиновым [3]. Изменения в конструкции, внесенные позднее, например, в системе перепуска и другие, не имеют принципиального значения.

части хода сжатия. Схема установки и аппаратуры для регистраций приведена на рис. 1.

Наполнение цилиндра воздухом производилось из резервуара *9*, так что, варьируя начальные давление и температуру воздуха в резервуаре, можно было получить любые заданные условия давления и температуры в момент впрыска топлива.

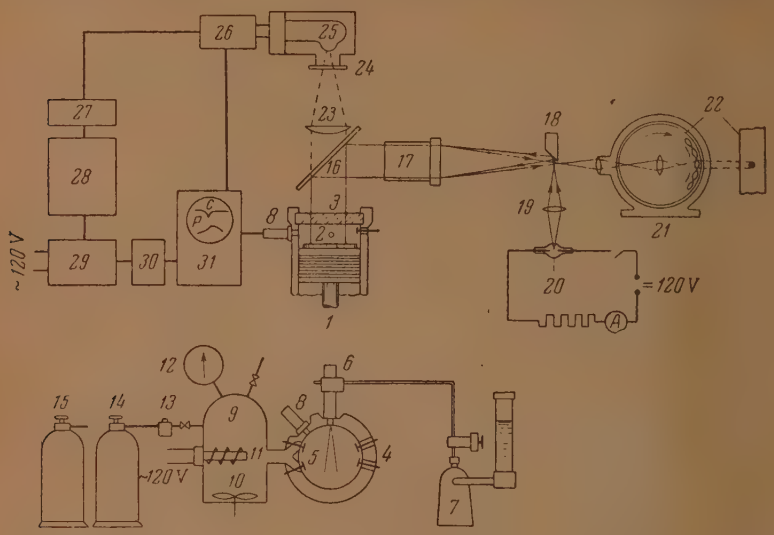



Рис. 1. Схема установки. *1* — цилиндр с поршнем; *2* — зеркало поршня; *3* — окно; *4* — выпускные клапаны; *5* — впускные клапаны; *6* — форсунка; *7* — насос, *8* — индикатор; *9* — резервуар; *10* — мешалка, *11* — электропечь; *12* — манометр; *13* — карбюратор; *14* — воздух; *15* — азот; *16* — зеркало; *17* — телеобъектив; *18* — нож (призма); *19* — конденсор; *20* — ртутная дуга; *21* — кинокамера; *22* — пленка; *23* — линза; *24* — светофильтр; *25* — фотоэлектронный умножитель; *26* — регулятор чувствительности; *27* — фильтр; *28* — выпрямитель высоковольтный; *29* — стабилизатор напряжения; *30* — блок питания, *31* — осциллограф

Методы наблюдения. Кинетическая характеристика самовоспламенения должна решить вопрос, к какому из двух его видов оно относится — к высокотемпературному одностадийному или низкотемпературному двустадийному, т. е. прежде всего установить, имеет ли место или отсутствует перед возникновением горячего взрыва стадия холодного пламени. Для выяснения этого вопроса были применены следующие методы:

1) Регистрация свечения при помощи 13-каскадного фотоэлектронного умножителя с сурмяно-цезиевым полупрозрачным катодом, присоединенного к двухлучевому катодному осциллографу. Собственное усиление умножителя составляло $1{,}9 \cdot 10^4$, а общее, включая усиление в осциллографе, — $1{,}7 \cdot 10^7$.

Таблица 1

**Характеристики топлив**

| Наименование топлива | Уд. вес г/см³ | Пределы кипения в °С | Цетановое число | Иодное число | % сульфирующихся (по объему) |
|---|---|---|---|---|---|
| Низкоцетановое . . . . | 0,857 | 209—335 | 41 | 2 | 39 |
| Стандартное . . . . . | 0,854 | 203—350 | 49 | 1,2 | 25 |
| Керосин . . . . . | 0,815 | — | 50 | — | — |
| Высокоцетановое . . . | 0,857 | 250—335 | 62 | 1,2 | 27 |
| Стандартное с присадкой 2% изоамилнитрита . . . . . | 0,854 | 203—350 | 70 | 1,2 | 25 |

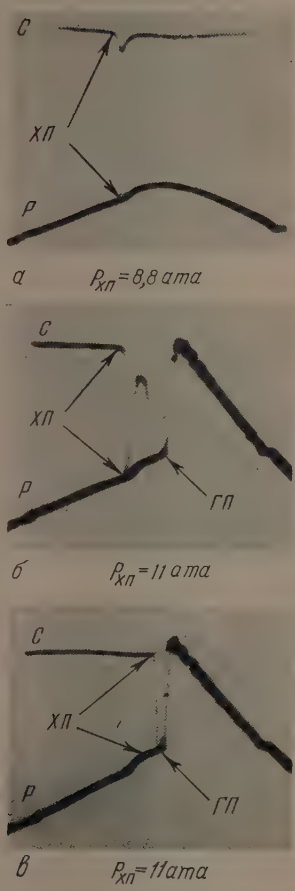



Рис. 2. Спектральный состав холодного пламени в смеси паров керосина с воздухом, $\alpha = 1$ (*а* и *б* — без светофильтра, *в* — с красным светофильтром). *P* — давление, *C* — свечение; *ХП* — холодное пламя; *ГП* — горячее пламя

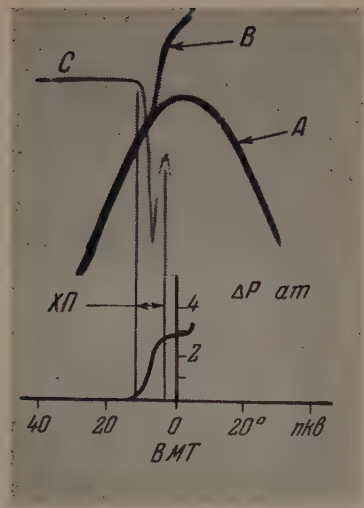



Рис. 3. Самовоспламенение керосино-воздушной смеси (запись давления на высшей чувствительности осциллографа). $\alpha = 1$, $\varepsilon = 9{,}3$. *A* — азот с топливом, *B* — воздух с топливом, *C* — свеч ние; 1° пкв = = 0,312 мсек.

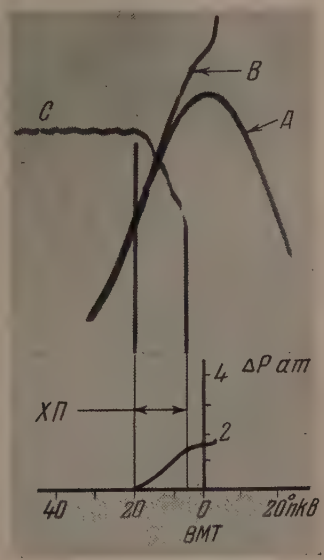



Рис. 6. Самовоспламенение керосина при впрыске в воздух (запись давления на высшей чувствительности осциллографа). *A* — впрыск топлива в азот; *B* — впрыск топлива в воздух, *C* — свечение

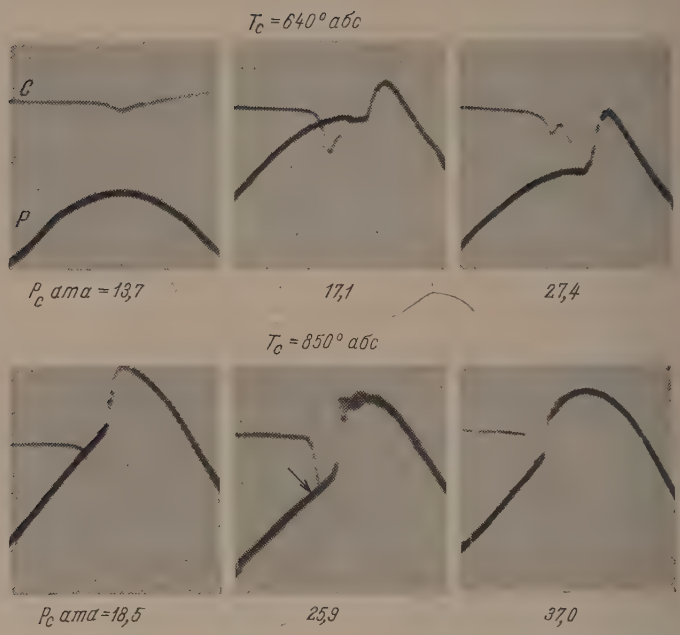



Рис. 5. Образцы регистраций свечения и давления для дизельного топлива (цетановое число —41). $P_c$ и $T_c$ — давление и температура сжатия воздуха в ВМТ (без учета испарения)

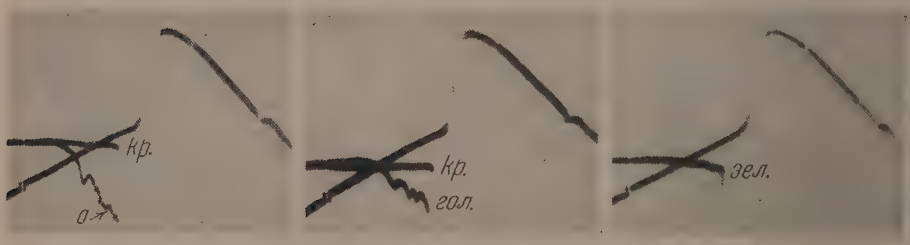



Рис. 7. Спектральный состав свечения при самовоспламенении керосина. Угол впрыска —38° пкв до ВМТ, $\varepsilon = 9{,}3$; *0* — без светофильтра, *кр* — с красным, *гол* — с голубым, *зел* — с зеленым светофильтрами

2) Регистрация давления при помощи пьезокварцевого индикатора и катодного осциллографа с отметками масштаба времени на осциллограмме.

3) Наблюдение распространения очагов реакции методом шлирен-кинематографии, с отражением пучка света от зеркальной накладки на поршне и регистрацией последовательных кадров при помощи скоростной кинокамеры конструкции А. Н. Воинова, с 40 объективами, укрепленными в венце, вращающемся со скоростью, равной скорости движения пленки в наружном ободе. Частота съемки составляла 2500 кадров в секунду. Характеристики исследованных топлив приведены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### Наблюдения холодного пламени в гомогенной смеси и при впрыске топлива

#### Регистрация свечения и давления при самовоспламенении гомогенной смеси

Прежде чем перейти к описанию непосредственно интересующих нас опытов с самовоспламенением впрыскиваемого топлива, рассмотрим особенности регистраций давления и свечения при многостадийном самовоспламенении однородных смесей.

В этих опытах резервуар наполнялся готовой смесью испаренного топлива (например, гексана, керосина и др.) с воздухом, которая перепускалась в цилиндр, давая одиночный цикл самовоспламенения.

Если оба луча осциллографа использовать для записи: один — тока фотоэлектронного умножителя, второй — напряжения пьезокварцевого индикатора, то для одного и того же цикла получается одновременная запись свечения и давления*. Образцы таких осциллограмм для смеси паров керосина с воздухом представлены на рис. 2. На рис. 2, *а* имеет место только небольшое повышение давления, соответствующее выделению 12% полной теплоты сгорания топлива, и соответствущее ему небольшое отклонение луча, записывающего свечение. Это — холодное пламя без последующего горячего взрыва. На рис. 2, *б* представлены диаграммы двустадийного взрыва с двумя ступенями повышения давления и соответственно двумя отклонениями луча, записывающего свечение: одним — небольшим, одновременным с холоднопламенным повышением давления, вторым — непосредственно при горячем взрыве. На этих диаграммах ясно видно полное соответствие двустадийного характера кривых давления и свечения.

Для оценки глубины превращения в холоднопламенной стадии кривую нарастания давления необходимо сравнить с кривой сжатия в отсутствие химической реакции. Но этого нельзя получить простым сопоставлением с кривой сжатия чистого воздуха вледствие различия в показателе $n$ политропического сжатия для чистого воздуха и смеси воздуха с топливом: $P = P_0 \varepsilon^n$.

Протекание кривой сжатия топливо-воздушной смеси в отсутствие реакции точно воспроизводится на диаграмме сжатия азота с топливом того же состава, и по разностям ординат кривых давления для смесей паров топлива с воздухом и азотом может быть построена кривая повышения давления, обязанная холоднопламенной реакции, как это показано на рис. 3. Повышение давления в данном случае равно 2,8 ат, что по расчету соответствует 15%-ному сгоранию топлива. Холодное пламя, как здесь видно, охватывает весь заряд за 8° поворота коленчатого вала (пкв), что соответствует 2,5 мсек., после чего повышение давления прекращается.

Регистрации данного типа позволяют установить только общее соответствие между повышением давления и нарастанием свечения от холодного пламени. Регистрации со значительно большей скоростью развертки дают более точную локализацию во времени нарастания свечения. Максимум

* Луч, записывающий свечение, отстает от луча давления на 2 мм (в масштабе рисунков).

свечения приблизительно соответствует максимальной скорости нарастания давления, т. е. максимальной массовой скорости превращения в холодном пламени, что, повидимому, соответствует максимальному объему заряда, испускающего холоднопламенное свечение.

При помощи светофильтров, красного и голубого, области пропускания которых соответствуют $\lambda > 600$ mμ и $\lambda = 500 - 310$ mμ*, можно установить, что видимое свечение холодного пламени соответствует голубой части спектра (рис. 2); в самом холоднопламенном свечении можно различить две стадии: одну, рассмотренную выше, соответствующую максимуму нарастания давления, и вторую, с тем же спектральным составом, соответствующую начальной фазе повышения давления в горячем взрыве. Эта часть свечения также поглощается красным светофильтром, в отличие от свечения горячего взрыва, пропускаемого фильтром.

Таким образом весь процесс самовоспламенения с образованием холодного пламени следует рассматривать, строго говоря, как трехстадийный, в котором 1-я и 2-я стадии дают голубое свечение нетермического происхождения, а 3-я — свечение, соответствующее горячему взрыву.

## Регистрация давления и свечения при самовоспламенении впрыснутого топлива

Опыты проводились при впрыске в цилиндр различных видов топлива (стандартного дизельного, керосина, смесей топлива с добавками и др.). Физические условия в момент впрыска определялись начальными давлением и температурой воздуха в резервуаре и степенью сжатия ($\varepsilon = 15{,}5$; 13,8 и 9,3 в различных сериях опытов).

При впрыске топлива в цилиндр вначале происходит распад струи и ее испарение, как это видно из серии последовательных кадров, полученных методом шлирен-кинематографии — см. ниже рис. 16 (впрыск в азот, т. е. в отсутствие химической реакции).

Сопоставляя диаграммы давления при сжатии воздуха без впрыска топлива с диаграммами давления при впрыске топлива в азот в тех же условиях, можно оценить понижение давления $\Delta P$ и соответственно понижение средней температуры воздуха $\Delta\overline{T} = \overline{T}\frac{\Delta P}{P}$. Относя условно понижение температуры только за счет испарения части топлива, можно оценить количества испарившегося топлива из уравнения баланса тепла:

$$G = \frac{c_v V \Delta P}{R\,[l + c\,(\overline{T} - T_0)]},$$

где $G$ — вес испаренного топлива; $c_v$ и $c$ — теплоемкости азота и топлива при средней за период испарения температуре; $l$ — теплота испарения топлива; $T_0$ — начальная температура топлива.

Для последующего существенным является вопрос о том, как изменяется скорость испарения с повышением температуры и давления. Результаты соответствующих опытов на рис. 4, *а* показывают, что скорость испарения ($\sim \Delta P$) повышается с ростом давления не по линейному закону, приближаясь к некоторому пределу. Соответственно $\Delta\overline{T}$ уменьшается с повышением давления и при больших давлениях может быть принято постоянным.

Скорость испарения и $\Delta\overline{T}$ непрерывно растут с температурой заряда (рис. 4, *б*).

Регистрации свечения, полученные для различных топлив, при изменении в широких пределах момента впрыска и физического состояния

* Спектры поглощения сняты в оптической лаборатории при ИОХ АН СССР.

воздуха в момент впрыска, во всех без исключения случаях обнаруживают двухстадийность самовоспламенения (рис. 5).

Первому выбросу на кривой свечения часто соответствует небольшое повышение давления, которое можно заметить на отдельных образцах индикаторных диаграмм. Однако во многих случаях это повышение давления маскируется одновременно идущим испарением, и тогда его можно обнаружить только особой обработкой индикаторной диаграммы при впрыске топлива в воздух, сопоставляя ее с диаграммой сжатия при впрыске топлива в азот в тех же условиях. Это дает изменение давления, обязанное только химической реакции. Образец такой обработки приведен на рис. 6.

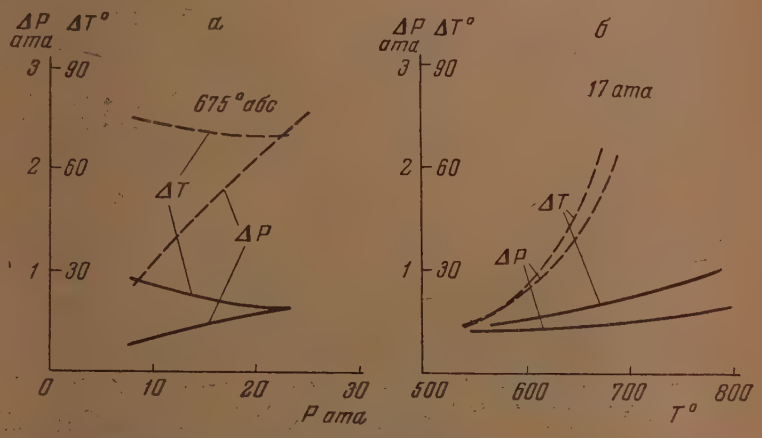



Рис. 4. Изменение $\Delta P$ и $\Delta \bar{T}$ с давлением и температурой в результате испарения (за 2,5 мсек). ---- распылитель № 1, — распылитель № 2

Повышение давления от химической реакции в стадии, предшествующей горячему взрыву, отнесенное к количеству фактически испарившегося топлива, есть мера относительного выделения энергии и составляет от 8 до 15% от теплоты сгорания в различных условиях, что соответствует обычному выделению энергии в холодном пламени.

Таким образом при самовоспламенении впрыскиваемого топлива первый выброс на кривой свечения всегда совпадает с небольшим повышением давления и соответствует химическому превращению с выделением примерно 10% энергии от теплоты сгорания фактически испарившегося к этому моменту топлива и повышению температуры в этой части заряда на 50—100° С.

При помощи светофильтров, помещенных перед фотоэлектронным умножителем, установлено, что свечение в 1-й стадии полностью поглощается красным и зеленым (область пропускания 440—550 mμ) светофильтрами и лишь несколько ослабляется голубым светофильтром (рис. 7). Это подтверждает нетермическое происхождение предварительного свечения и дает дополнительное основание рассматривать его как холодное пламя.

Единственным отличием протекания холоднопламенного процесса в условиях дизеля по сравнению с самовоспламенением гомогенных смесей является более медленное нарастание давления и, соответственно, свечения в холоднопламенной стадии, в некоторых случаях — вплоть до момента возникновения горячего пламени.

Специальными опытами можно показать, что растянутое во времени развитие холоднопламенной стадии отражает замедленное распространение холодного пламени по объему топливо-воздушного заряда. Если про-

пускать световой поток из камеры сгорания только через узкую щель, перемещаемую параллельно себе в плоскости окна, то в серии последовательных циклов выбросы свечения будут регистрироваться в различные моменты времени (рис. 8), откуда определяется пространственная скорость распространения очага холодного пламени по заряду. Последняя оказывается равной 15—20 мсек. В случае самовоспламенения гомогенной смеси скорость охвата заряда холодным пламенем значительно выше и не могла быть оценена на нашей установке.

Не входя в обсуждение механизма распространения холодного пламени, можем только полагать, что в условиях дизеля его скорость и соответственно скорость нарастания давления и свечения лимитируются одновременно идущим процессом смесеобразования, отсутствующим в условиях гомогенного взрыва.

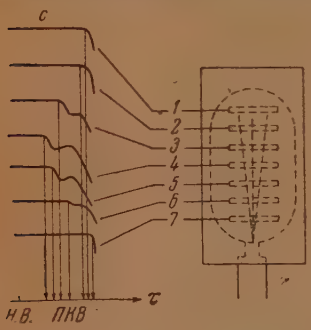



Рис. 8. Схема наблюдения распространения холодного пламени. *1 — 7* — последовательные положения щели, *Н. В.* — начало впрыска, *c* — диаграммы свечения

## Влияние физических и химических факторов на задержки холодного и горячего пламени

При изменении химических свойств топлив и физических условий самовоспламенения мы наблюдаем изменение в широких пределах всего процесса самовоспламенения от крайнего случая, когда имеет место только холодное пламя, не переходящее в горячий взрыв, к двустадийному самовоспламенению, когда можно наблюдать значительный второй период задержки на кривой давления и на кривой свечения, и, наконец, к случаю, когда холоднопламенный процесс переходит в горячий взрыв при исчезающе малой второй задержке. При этом двустадийность проявляется в обязательном образовании холодного пламени, что обнаруживается по замедленному подъему на кривой свечения (см. рис. 5), и, особенно, по спектральному составу соответствующего свечения. Кроме того, как мы увидим ниже, при практически полном исчезновении второй задержки сохраняются закономерности изменения задержки холодного пламени. Все это показывает, что самовоспламенение в дизеле всегда является низкотемпературным двустадийным процессом с обязательным образованием холодного пламени в первой стадии.

При изучении основных закономерностей самовоспламенения в условиях дизеля мы разделяем процесс на две стадии, считая первую $\tau_1$ от начала впрыска до появления холодного пламени, т. е. включая в нее испарение и смесеобразование, и вторую стадию $\tau_2$, считая ее от появления холодного пламени до возникновения горячего взрыва, и включающую распространение холодного пламени по испарившейся части заряда.

В условиях самовоспламенения от сжатия движущимся поршнем физические условия для обеих стадий холодного и горячего пламени не одинаковы и не совпадают с состоянием воздуха в конце сжатия. Здесь давление и температура определяются как начальными условиями и заданной степенью сжатия, так и самим моментом возникновения холодного и горячего пламени; поэтому невозможно фиксировать один из этих параметров, изменяя только другой. Для получения зависимостей $\tau_1$ и $\tau_2$ от $P$ и $T$ была применена следующая методика: из сетки значения $\tau_1(P_n, T_k)$ (и соответственно $\tau_2$) выбирались значения $\tau_1(\tau_2)$ при приблизительно одинаковом, среднем за время задержки давлении, но переменной средней температуре, как это показано в табл. 2. Значения $\tau_1$,

Таблица 2

**Задержки холодного пламени для низкоцетанового дизельного топлива. $P_p$ — начальное давление воздуха в ата, $t_p$ — начальная температура воздуха в °С**

| $t_p$ \ $P_p$ | 1,4 | | | 1,6 | | | 1,8 | | | 2,0 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\tau_1$ мсек. | $P$ ата | $T°$ абс | $\tau_1$ мсек. | $P$ ата | $T°$ абс | $\tau_1$ мсек. | $P$ ата | $T°$ абс | $\tau_1$ мсек. | $P$ ата | $T°$ абс |
| 55 | **4,84** | **22,1** | **583** | 4,55 | 25,1 | 582 | 4,26 | 27,5 | 578 | | | |
| 75 | 3,69 | 20,5 | 612 | **3,41** | **23,3** | **610** | 3,15 | 25,7 | 608 | 3,13 | 26,6 | 607 |
| 95 | 3,00 | 19,9 | 643 | **2,84** | **22,4** | **640** | 2,56 | 25,1 | 637 | 2,41 | 27,4 | 636 |
| 115 | 2,83 | 19,7 | 675 | **2,41** | **22,1** | **672** | **2,27** | **24,5** | **670** | 2,13 | 26,9 | 667 |
| 153 | 2,13 | 18,2 | 713 | 2,13 | 20,7 | 713 | **1,85** | **22,9** | **711** | 1,70 | 25,1 | 710 |
| 172 | 2,00 | 18,0 | 743 | 1,70 | 20,1 | 743 | **1,70** | **22,6** | **740** | 1,70 | 25,1 | 740 |
| 192 | 1,85 | 17,9 | 773 | 1,42 | 19,8 | 769 | **1,42** | **22,1** | **769** | 1,70 | 25,1 | 773 |
| 203 | 1,56 | 17,1 | 790 | 1,70 | 20,1 | 790 | 1,42 | 21,9 | 786 | **1,42** | **24,8** | **786** |

$P$, $T$, выделенные жирным шрифтом, использованы для построения графика $\lg \tau_1 - 1/T$ для давления $P = 23{,}5 \pm 1{,}5$ ата на рис. 9.

Так как $\tau_2$ располагается по циклу позднее $\tau_1$, то и давления и температуры для $\tau_2$ выше, чем для $\tau_1$. Основанием для такой методики служит тот факт, что колебания давления дают меньшие изменения задержки (особенно $\tau_1$), чем изменения температуры, и то, что эти колебания были относительно невелики ($< 8\%$). Данные табл. 2 получены без поправки на изменение местных температур вследствие испарения топлива и предпламенной химической реакции, что особо учитывается при анализе полученных зависимостей.

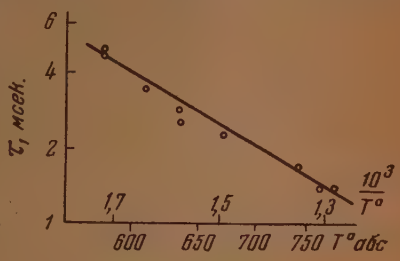



Рис. 9. Образец обработки опытных данных табл. 2

В условиях самовоспламенения при впрыске топлива является неопределенным соотношение топлива к воздуху, т. е. номинальная величина $\alpha$. Однако, как можно предполагать, состав смеси в реагирующей части паровоздушной смеси не должен зависеть от общего соотношения топлива и воздуха, что было подтверждено специальными опытами, показавшими отсутствие какого-либо влияния на самовоспламенение суммарного $\alpha$. Поэтому опыты проводились при постоянной дозе впрыскиваемого топлива, т. е. при заведомом изменении $\alpha$, соответствующем изменению плотности воздуха.

## Период индукции холодного пламени $\tau_1$

В качестве типичного образца на рис. 10 представлены зависимости $\tau_1$, $\tau_2$ и $\tau_\Sigma$ от температуры для стандартного дизельного топлива. Из рис. 10 следует, что температурная зависимость для $\tau_1$, определяемая экспонентой в формуле $\tau_1 \sim e^{\gamma/T}$, не остается неизменной при различных давлениях: с понижением давления и с переходом в область относительно высоких значений $\tau_1$ наблюдается заметное уменьшение экспоненты.

Данные, приведенные на том же рис. 10 для двух распылителей,

из которых первый дает в 2—4 раза большую скорость испарения, наглядно демонстрируют непосредственное влияние условий испарения и на величину экспоненты $\gamma_1$, и на абсолютную величину $\tau_1$.

Очевидно, что для возникновения и развития холоднопламенной реакции необходимо образование некоторой испарившейся массы топлива, мерой которой служит понижение давления $\Delta P$, определяемое описанным ранее способом. Ему отвечает понижение средней температуры $\Delta \bar{T}$ и еще большее снижение локальной температуры $\Delta T$, непосредственно определяющей температурные условия для холоднопламенной реакции. $\Delta T$ возрастает с повышением температуры воздуха и уменьшается с повышением давления, как было указано выше.

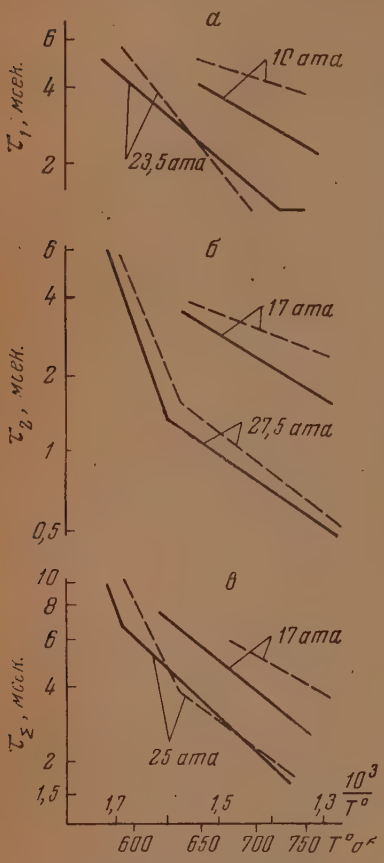



Рис. 10. Задержки для стандартного дизельного топлива. — — — — для распылителя № 1, — для распылителя № 2

Наблюдаемая зависимость $\tau_1$ от температуры сглаживается (т. е. видимое значение $\gamma_1$ уменьшается) благодаря охлаждающему эффекту испарения, причем тем сильнее, чем ниже давление и чем интенсивнее испарение, определяемое механическими свойствами распылителя (скорость распада струи и степень дисперсности). Поэтому только в области достаточно высоких давлений, близких к реальным условиям самовоспламенения в дизеле, когда снижение температуры от испарения значительно меньше, наблюдаемые значения $\tau_1$ и температурного коэффициента $\gamma_1$ меньше зависят от механической характеристики распыла и более непосредственно отражают кинетическую природу предпламенных процессов.

Сложная природа процессов при самовоспламенении распыленных тяжелых топлив проявляется и в зависимости $\tau_1$ от давления, которая определяется показателем $n$ в формуле $\tau_1 \sim P^{-n}$. Действительно, хотя $n$ не выходит из пределов значений, характерных для $\tau_1$ при низкотемпературном двустадийном самовоспламении гомогенных смесей 0,2—1,1 (табл.3), однако ее величина изменяется при переходе от одного распылителя к другому.

Эти вариации $n_1$ также могут быть объяснены снижением температуры в зоне реакции, которое определяется распылом и испарением топлива, т. е. наложением на изменение давления одновременного изменения тямпературы, косвенно связанного с условиями впрыска топлива.

В табл. 3 приведена сводка опытных значений экспоненты $\gamma_1$ и $n_1$ для различных топлив в крайних пределах изученных давлений, от 10 до 23,5 ата. Для второго значения $\gamma_1$ имеет место закономерное возрастание с ростом цетанового числа топлива, характеризующего его склонность к самовоспламенению, независимо от того, получено ли оно в результате изменения химической природы топлива или введением в топливо добавок, например, изоамилнитрита.

Таблица 3

**Температурные коэффициенты $\gamma$ и показатели степени $n$ в формуле $\tau P^n e^{-\gamma/T} = \text{const}$ ***

| Характеристика дизельного топлива | № распылителя | Задержка холодн. пламени | | Задержка горяч. пламени | | Задержка суммарная | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Температур. коэфф. $\gamma_1 \cdot 10^{-3}$ | $n_1$ | Температурн. коэфф. $\gamma_2 \cdot 10^{-3}$ | $n_2$ | Температурн. коэфф. $\gamma_\Sigma \cdot 10^{-3}$ | $n_\Sigma$ |
| Стандартное | 1 | 1,6—**5** | 1—1,4 | 2—3,5\|12,5 | 2,2—2,8 | 2,5—3,8\|8,5 | 1,8—2,2 |
| Керосин | 1 | 1,8—**2,5** | 0,6—0,8 | 1,2—1,3\|11,5 | 1,4—1,6 | 1,5—2,8\|7 | 0,7—1,4 |
| Низкоцетановое | 2 | 2,5—**3** | 0,6—0,7 | 2—4 | 1,6—2,2 | 2,2—2,8 | 1,2—1,5 |
| Стандартное | 2 | 2,5—**3,7** | 0,4—0,9 | 3—3,3\|13,5 | 2 | 3,5—4,5\|13 | 1,1—1,6 |
| Керосин | 2 | 2,5—2,8 | 0,4—0,5 | 3—4,5\|17 | 1,9—2,4 | 2,5—3\|18 | 1,3—1,4 |
| Высокоцетановое | 2 | 3,3—5 | 0,2—0,9 | 1,7—2,9 | 1,5—2 | 2,5—3,5 | 1,6—1,8 |
| Стандартное с присадкой 2% изоамилнитрита | 2 | **6,9** | 1,1 | 3,3—5,8 | 1,8—2,4 | 4,8 | 0,6—1,1 |

* В таблице значения $\gamma_1$, относящиеся к высокому давлению (23,5 ата), выделены жирным шрифтом. Для $\gamma_2$ и $\gamma_\Sigma$ даны значения, соответствующие низкому и высокому давлению (17—27,5 ата), а отделены чертой (|) значения после излома прямой при низких $T$. Для $n$ приведены крайние пределы значений.

Если учесть, что цетановое число (ЦЧ) связано с октановым числом (ОЧ) общей зависимостью типа: ЦЧ $= A - B \cdot$ ОЧ (что по существу следует из одинаковой природы самовоспламенения распыленного топлива и детонационного самовоспламенения в двигателях с искровым зажиганием), то можно сказать, что экспонента $\gamma_1$ падает с повышением детонационной стойкости топлива, как это видно из рис. 11. Это находится в точном соответствии с установленным ранее соотношением между температурным коэффициентом задержки холодного пламени и детонационной стойкостью топлив [4].

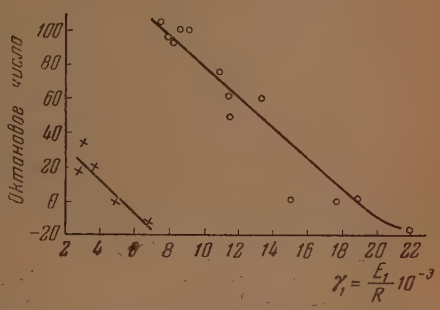



Рис. 11. Зависимость температурного коэффициента для $\tau_1$ от октанового числа. o — для гомогенных смесей по [4], × — для самовоспламенения жидкого топлива

Тот факт, что величины $\gamma_1$ для $\tau_1$ при самовоспламенении распыленных топлив заметно ниже, чем при самовоспламенении гомогенных газовых смесей, обязан двум обстоятельствам: во-первых, увеличению снижения температуры от испарения с ростом температуры воздуха т. е. снижению фактического интервала температуры для данного сокращения $\tau_1$; во-вторых, тому, что самовоспламенение топлива в условиях дизеля происходит при более высоких температурах по сравнению с температурами в опытах с гомогенными смесями, т. е., вероятно, ближе к верхней границе нижнетемпературной зоны.

## Период индукции горячего пламени $\tau_2$

Зависимость $\tau_2$ от давления и температуры обнаруживает ряд характерных особенностей (рис. 10, *б*).

1. Значение показателя $n_2 = 1{,}4—2{,}8$, что совпадает с соответствующими значениями при самовоспламенении гомогенных смесей.

2. В исследованной области температур и давлений всегда наблюдается перелом прямых $\lg \tau_2 - \frac{1}{T}$, означающий резкое уменьшение температурного коэффициента при возрастании температуры выше 350—400° С. При низких давлениях горячий взрыв отсутствует при температурах ниже точки перелома.

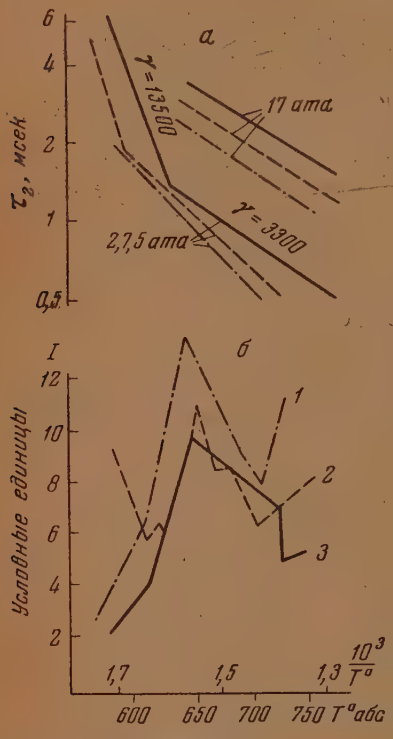



Рис. 12. Связь между изменением $\tau_2$ и интенсивностью холодного пламени. *1* — стандартное дизельное топливо +2% изоамилнитрита; *2* — керосин, *3* — стандартное дизельное топливо

Как следует из общих свойств двустадийного самовоспламенения, возникновение горячего взрыва определяется теми химическими и термическими изменениями, которые возникают в холодном пламени. Это означает, что на естественное изменение периода индукции горячего взрыва с температурой и давлением накладывается изменение с температурой и давлением интенсивности холодного пламени, а также более или менее значительное отклонение фактической температуры в течение $\tau_2$ от расчетной.

В условиях дизеля это повышение температуры от холодного пламени частично компенсируется усиленным испарением топлива.

В случае самовоспламенения распыленного топлива может идти речь только о весьма приближенной оценке интенсивности холодного пламени по его свечению, поскольку световой поток, регистрируемый фотоэлектронным умножителем, определяется не только интенсивностью, но и размером холоднопламенного очага, измерение которого представляет до сих пор неразрешенную задачу.

Однако можно получить приближенную качественную характеристику изменения интенсивности холоднопламенного процесса, используя максимальные (из всего диапазона давлений) наблюдаемые значения светового потока при изменении температуры.

Как видно из рис. 12, интенсивность холодного пламени достигает максимума при переходе температуры через 350—400° С.

Дальнейшее снижение интенсивности холодного пламени и связанное с ним уменьшение разогрева смеси должно ослабить видимое сокращение $\tau_2$ с уменьшением наблюдаемых значений температурного коэффициента $\gamma_2$, что и соответствует излому прямых $\lg \tau_2 - \frac{1}{T}$ при температуре 350—400° С.

Таким образом замедленное сокращение $\tau_2$ при $T \geqslant 350—400°$ С обязано понижению в этой области температур интенсивности холодного

пламени. Поэтому так же, как при самовоспламенении гомогенных смесей, сами значения $\gamma_2$ отражают не только эффективную энергию активации реакций, идущих в течение второй задержки, но и изменение с температурой интенсивности холоднопламенного процесса. Естественно также, что и в величине показателя $n_2$, кроме эффективного порядка реакций в периоде индукции $\tau_2$, находит свое отражение обязательный рост интенсивности холодного пламени с повышением давления.

3) Значения $\tau_2$ при одинаковых условиях температуры и давления для топлив различного химического состава также оказываются в прямом соответствии с интенсивностью холодного пламени для этих топлив, сокращаясь с повышением интенсивности холодного пламени. Как это видно на рис. 12, *а* и *б*, повышению интенсивности холодного пламени всегда соответствует сокращение $\tau_2$, что может иметь место даже для топлив с одинаковыми цетановыми числами.

На интенсивность холодного пламени при неизменных химических качествах топлива могут влиять условия распыла как фактор, определяющий фактический состав смеси и температуру, при которой развивается холоднопламенный процесс. Но и в этом случае имеет место прямое соответствие между значениями $\tau_2$ и интенсивностью холодного пламени, именно сокращение $\tau_2$ с увеличением интенсивности. Кроме того, состав смеси в очаге самовоспламенения в течение $\tau_2$ определяет саморазогрев от реакции, т. е. переход к тепловому взрыву.

Таким образом именно в периоде индукции горячего взрыва имеет место наиболее сложное взаимодействие кинетических и физико-механических условий, исключающих возможность простой интерпретации наблюдаемых зависимостей $\tau_2$ от температуры и давления.

## Суммарная задержка $\tau_\Sigma$

Практической характеристикой стадии самовоспламенения в дизеле, а также основой для оценки относительной склонности дизельных топлив к самовоспламенению и определения цетанового числа служит задержка самовоспламенения, непосредственно определяемая по индикаторной диаграмме.

Как теперь ясно, задержка $\tau_\Sigma = \tau_1 + \tau_2$ есть сумма двух стадий, имеющих различную природу и протекающих в различных условиях давления и температуры. Поэтому представляет особый интерес выяснить, как в изменении $\tau_\Sigma$ отражаются известные нам сложные зависимости для составляющих ее стадий.

Изменение $\tau_\Sigma$ с температурой происходит с двумя температурными коэффициентами, выше и ниже 350—400° С, повторяя в этом отношении соответствующее изменение для $\tau_2$ (рис. 10, *в*). Однако сами значения $\gamma_\Sigma$ в двух температурных зонах представляют сложную функцию от значений $\tau_1$ и $\gamma_1$ и $\tau_2$ и $\gamma_2$, аналитическое выражение которой крайне затруднено особенностями экспоненциальных функций.

На рис. 10 представлено изменение с температурой $\tau_\Sigma$ для двух систем распыла для стандартного дизельного топлива.

В области высоких давлений и температур система распыла практически не изменяет $\tau_\Sigma$ и $\gamma_\Sigma$, что отвечает незначительному влиянию распыла на соответствующие величины $\tau$ и $\gamma$ для первой и второй задержек. Наоборот, в таких же опытах с керосином имеет место значительное различие $\tau_\Sigma$ в этой же области температур и давлений, что отражает сильное влияние системы распыла на абсолютное значение $\tau_2$.

Как мы уже указывали, влияние распыла на $\tau_2$ есть, главным образом, отражение влияния распыла на состав смеси в течение $\tau_1$ и интенсивность холодного пламени, а также на состав смеси в течение $\tau_2$ и, соответственно, на условия саморазогрева.

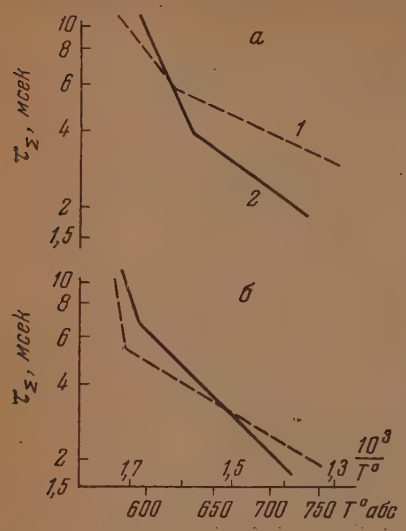



Рис. 13. Суммарные задержки для двух топлив с одинаковым цетановым числом (цетановые числа 49—51). *а* — распылитель № 1; *1* — керосин, *2* — стандартное дизельное топливо; *б* — распылитель № 2; $P = 25$ ата

Естественно поэтому, что соотношения между суммарными задержками могут сильно изменяться для различных топлив в различных областях температур и при различных системах смесеобразования. Действительно, на рис. 13 два топлива, имеющие одинаковые цетановые числа (т. е. одинаковые задержки в некоторых стандартных условиях), имеют различные задержки для двух распылителей в одной и той же области температур и давлений. В одних условиях цетановое число керосина ниже, чем для стандартного дизельного топлива. В других условиях соотношение между задержками (и цетановыми числами) изменяется при изменении температуры. Отсюда наглядно вытекает условность цетанового числа как меры склонности топлива к самовоспламенению и возможность его изменения в широких пределах при изменении физических условий, а также условий испарения и смесеобразования.

Суммарная задержка только результирует сложные зависимости для отдельных стадий и их взаимодействие друг с другом. Только после установления многостадийности самовоспламенения в дизеле и на основе изучения отдельных стадий самовоспламенения можно подойти к анализу этих зависимостей.

## Предельная задержка

При повышении температуры выше некоторого значения для всех топлив наблюдается прекращение дальнейшего уменьшения $\tau_1$ (рис. 14). Чем выше давление или чем выше цетановое число при постоянном давлении, тем при более низкой температуре достигается постоянное значение $\tau_1$. Но во всех случаях оно не выходит за пределы 1—1,5 мсек. в условиях наших опытов.

Тот факт, что сокращение $\tau_1$ прекращается, начиная с некоторой температуры, указывает, что развитие холоднопламенной реакции лимитируется процессами, не зависящими от температуры, например временем распада струи. Это означает, что при достижении некоторой температуры время, необходимое на нагрев, испарение и частичное перемешивание паров топлива с воздухом, а также на развитие холоднопламенной реакции, относительно мало по сравнению с временем распада струи. Это условие выполняется при тем более низкой температуре, чем выше давление и цетановое число, потому что повышение давления усиливает теплопередачу, а также, вместе с цетановым числом, скорость холоднопламенной реакции.

Как видно из приведенных ниже кинорегистраций (рис. 16), время, равное 1—1,5 мсек., приблизительно соответствует третьему кадру после начала впрыска, когда намечается начало распада струи.

Исходя из этого представления, можем ожидать, что только изменение условий впрыска топлива может изменить предельное значение $\tau_1$. Как видно из приведенного графика, после достижения постоянного $\tau_1$, продолжается сокращение $\tau_2$.

Результирующее изменение $\tau_\Sigma$ с температурой имеет резкий перелом при критических температуре и давлении с понижением $\gamma_\Sigma$ до 500 и менее. На том же рис. 14 ясно видно влияние химических свойств топлива (цетанового числа) в условиях до- и послекритических. После достижения критических значений $T$ и $P$ (т. е. выше критической степени сжатия $\varepsilon = 18—22$) изменение химических свойств топлива не проявляется в изменении $\tau_\Sigma$, т. е. практической характеристики самовоспламенения топлива в двигателе; однако химические свойства топлива непосредственно определяют сами величины критических давления и температуры, выше которых происходит переход к $\tau_1 = \text{const}$.

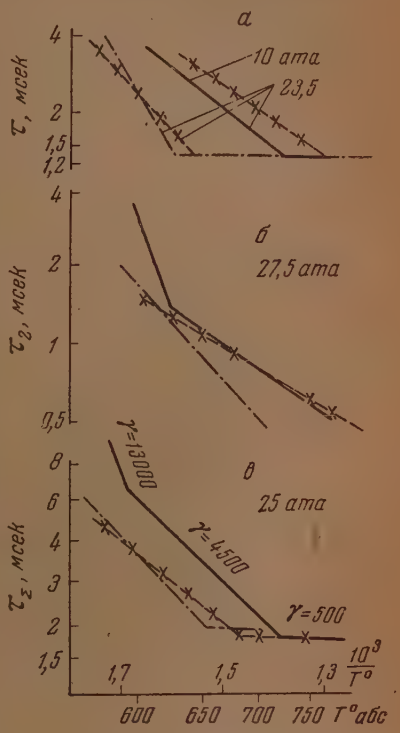



Рис. 14. Предельные задержки самовоспламенения. × — высокоцетановое топливо, —— стандартное дизельное топливо, —·—· то же +2% изоамилнитрита

## О формировании очагов холодного и горячего пламени

Применение скоростной шлирен-кинематографии для наблюдения самовоспламенения и сгорания в условиях дизеля осложняется двумя обстоятельствами, затрудняющими непосредственную интерпретацию фотографий: во-первых, тем, что большие градиенты плотности, образующиеся на границах всякого замкнутого очага, могут вызывать вследствие недостаточно большого входного отверстия кинокамеры затемнение поля независимо от первоначальной установки ножа как при увеличении плотности, так и при ее снижении; во-вторых, тем, что развитие экзотермических химических процессов, протекающих с уменьшением плотности, идет одновременно с испарением, вызывающим повышение плотности среды. Поэтому развитие начальной холоднопламенной стадии самовоспламенения может быть выявлено лишь из сравнения шлирен-фотографий, полученных при впрыске топлива в воздух и при впрыске топлива в азот, подобно описанному ранее методу сравнения диаграмм давления.

Как видно из рис. 16 *а*, начиная с кадра *9*, потемнение поля, вызванное испарением впрыснутого топлива в азот (зона, обведенная пунктиром на кадре *9* для азота), при впрыске топлива в воздух полностью компенсируется уменьшением плотности от экзотермической реакции. Именно в этот момент, судя по сопоставлению диаграмм давления для впрыска топлива в воздух и азот (рис. 15), возникает холодное пламя. Лишь в кадре *12* уменьшение плотности, вызванное экзотермической реакцией,

дает возможность приблизительно наметить контуры холоднопламенной зоны (см. кадр *16*). Остающийся после окончания впрыска силуэт струи обязан осаждению на зеркале поршня и стекле тонкого слоя топлива и не имеет отношения к развитию основного процесса.

В течение второго периода индукции, начиная с кадра *20*, возникает очаг пламени (обведено пунктиром на кадре *21*), примерно охватывающий зону холоднопламенного очага. Одновременно регистрируется подъем давления от горячего пламени на индикаторной диаграмме.

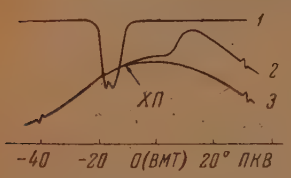



Рис. 15. Диаграммы давления и впрыска, соответствующие рис. 16, *а*. *1* — диаграмма подъема иглы форсунки; *2* — давление при впрыске топлива в воздух, *3* — давление при впрыске топлива в азот; *ХП* — холодное пламя

Начиная с кадра *22*, идет регулярный процесс распространения развитого турбулентного фронта пламени, ничем не отличающегося от распространения турбулентного пламени после искрового зажигания, например, бензоло-воздушной смеси (рис. 16, *б*). Средняя скорость распространения фронта пламени составляет 17 м/сек. (в интервале между кадрами *20* и *24*).

Возможно также образование двух, трех и более фронтов пламени, в зависимости от числа очагов самовоспламенения. Образцы таких регистраций приведены на рис. 16 (*в* и *г*). Во всех случаях распространение фронтов пламени идет неравномерно в различных направлениях в соответствии с различием в различных частях объема условий смесеобразования.

Из приведенного материала следует, что в дизельном процессе имеет место образование очага или нескольких очагов холодного пламени, охватывающих зоны начального испарения и смесеобразования, объемное самовоспламенение в них с образованием развитого турбулентного фронта пламени и распространение последнего по заряду.

Некоторое указание на влияние холоднопламенной стадии процесса на развитие горения и основной стадии дает анализ диаграмм давления, приведенных на рис. 17. В каждых двух сравниваемых опытах условия были подобраны так, чтобы при постоянном суммарном периоде индукции $\tau_\Sigma = \tau_1 + \tau_2 = \text{const}$ были различны $\tau_1$ и $\tau_2$. Как видно из диаграмм, при большом $\tau_1$ и малом $\tau_2$ нарастание давления происходит медленнее, чем при малом $\tau_1$ и большом $\tau_2$.

Здесь ясно видно, что развитие процесса сгорания характеризуется не суммарным периодом индукции, а соотношением между его стадиями. Увеличение $\tau_2$ означает увеличение объема начального очага и соответственно образование более развитого фронта пламени к началу сгорания. Наоборот, сокращение $\tau_2$ означает незначительное развитие очага воспламенения, что и приводит к медленному развитию начальной фазы сгорания.

## ВЫВОДЫ

1. Прямыми опытами доказана двустадийная природа самовоспламенения распыленного топлива в условиях дизеля с обязательным предварительным образованием холодного пламени.

2. Показана зависимость двух стадий процесса самовоспламенения от кинетических и физико-механических факторов (распад струи, испарение и смесеобразование). Период индукции горячего взрыва выявляет зависимость от интенсивности холодного пламени.

3. Предельную величину задержки самовоспламенения определяет в основном физико-механический фактор.

4. Показана условность цетанового числа.

Рис. 16. Образцы кинорегистраций (шлирен-метод) самовоспламенения и сгорания в дизельном цикле и при искровом зажигании: ← направление движения фронта пламени

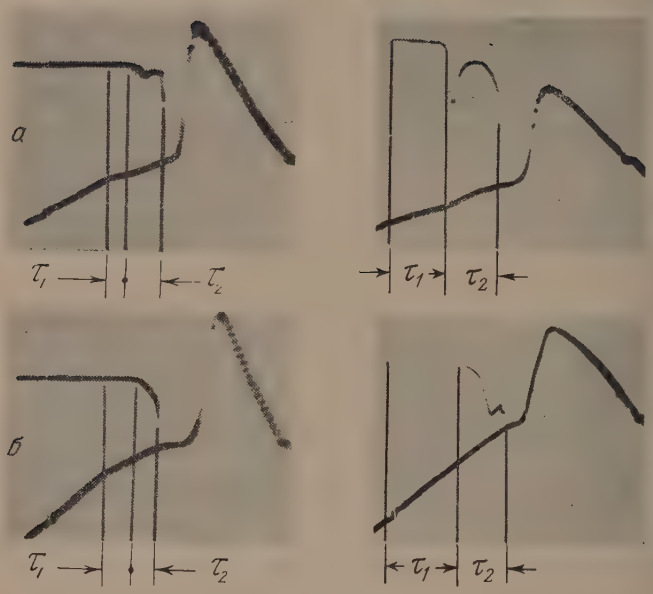



Рис. 17. Влияние на протекание сгорания соотношений между стадиями при постоянной суммарной задержке. *а* — $\tau_1 < \tau_2$; *б* — $\tau_1 > \tau_2$

5. В результате низкотемпературного двустадийного самовоспламенения рождается объемный очаг (или очаги) пламени, от которого (которых) идет распространение турбулентных фронтов пламени.

6. Развитие основной фазы сгорания непосредственно определяется не суммарной задержкой, а ее отдельными стадиями.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
27.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Garner и др., Journ. Inst. of Petroleum., 38, 312, 1952.
2. А. С. Соколик, Сборник «Двигатели с воспламенением от сжатия», Машгиз, 1951, стр. 35.
3. А. Н. Воинов, Журн. техн. физики, 20, 607, 1950.
4. А. С. Соколик, Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 37, 1940.

# К ВОПРОСУ ОБ ОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНА ВАНАДИЛА НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ КАТОДЕ

*В. Л. Золотавин и Т. А. Соболева*

Одним из методов изучения состава и свойств комплексных соединений является полярографический метод. Он позволяет, как известно, определять состав комплексов и находить величину константы их диссоциации. Но основным условием применимости полярографического метода для изучения комплексных соединений является обратимость процесса восстановления иона на капельном ртутном катоде.

Вопрос о том, является ли обратимым процесс восстановления иона ванадила, нельзя считать вполне ясным. В одной из работ [1] содержится утверждение о необратимости этого процесса. Автор приходит к такому заключению на основании сопоставления величин нормальных окислительно-восстановительных потенциалов ванадия и величин потенциалов полуволн полярографических волн, получаемых при восстановлении ванадия на капельном ртутном катоде. Целью настоящей работы явилось экспериментальное изучение процесса восстановления иона ванадила на ртутном электроде.

Как известно, обратимый электродный процесс характеризуется тем, что единственной замедленной стадией его является замедленная диффузия ионов металла к поверхности электрода, а все другие стадии электродного процесса протекают достаточно быстро. Иначе говоря, в данном случае имеет место только концентрационная поляризация при отсутствии какой бы то ни было химической поляризации; изменение величины электродного потенциала происходит в зависимости от изменения концентрации ионов вблизи поверхности электрода, а в остальном его состояние ничем не отличается от равновесного.

Уравнение катодной волны при обратимых процессах имеет такой вид:

$$E = E_{1/2} - b \lg \frac{i}{i_d - i},$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны в вольтах; $b$ — угловой коэффициент волны; $i_d$ — сила диффузионного тока в μA; $i$ — сила тока в данный момент в μA.

Признаками обратимости электродного процесса служат:

1) Прямолинейность графика, построенного в координатах:

$$E - \lg \frac{i}{i_d - i}.$$

2) Близость углового коэффициента волны $b$ к теоретическому значению, вычисляемому по формуле:

$$b = \frac{0{,}059}{n},$$

где $n$ — число электронов, принимающее участие в электродном процессе.

Величина $b$ может быть рассчитана и определена графически. В первом случае $b$ находится по формуле:

$$b = \frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i_d - i}{i}} = \frac{0{,}059}{n}.$$

Графически величина $b$ определяется из уравнения волны как котангенс угла наклона прямой, выражающей волну и построенной в координатах:

$$E - \lg \frac{i}{i_d - i}.$$

3) Совпадение величин потенциалов полуволны катодной волны при восстановлении ионов металла и полуволны анодной волны амальгамы металла в той же среде. В случае обратимости процесса величины угловых коэффициентов обеих волн равны между собой и отвечают теоретической величине, вычисляемой по указанному выше уравнению $b = 0{,}059/n$.

4) Величина и направление сдвига величины потенциала полуволны с изменением температуры. При необратимых процессах величина $E_{1/2}$ с повышением температуры сдвигается обычно в сторону более положительной величины, и в этом случае температурный коэффициент в несколько раз больше, чем при обратимом процессе, что связано с энергией активации необратимой электродной реакции.

Основным из перечисленных условий является второе. Иногда, даже в случае очевидной необратимости процесса, график, построенный в координатах:

$$E - \lg \frac{i}{i_d - i},$$

может оказаться выраженным прямой линией, и величина $E_{1/2}$ в некоторых случаях будет сохранять постоянное, не зависящее от концентрации восстанавливающихся ионов, значение.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все работы производились на визуальном полярографе системы УФАН (Уральского филиала Академии наук СССР).

Электролизер имел емкость в 20 мл и был снабжен трубками для пропускания водорода (или азота) через анализируемый раствор. В качестве анода использовался насыщенный каломельный электрод, соединяемый с электролизером через промежуточный сосуд с пробкой из агар-агара, заполненный насыщенным раствором хлористого калия. Катод — капельный ртутный. Период капания определялся по времени образования 10 капель при потенциале диффузионного тока и постоянной величине высоты столба ртути (40 см.) Было найдено, что $\tau = 3{,}4$ сек. Величина $m$ для капилляра определялась заранее и оказалась равной 3,63 мг/сек. (Согласно [2] и [3] количество ртути, вытекающей из капилляра в одну секунду, практически постоянно и независит ни от потенциала капельного электрода, ни от среды, в которой образуется капля, при условии постоянства температуры и давления столба ртути.) Используемый капилляр имел следующую характеристику:

$$m^{2/3}\tau^{1/6} = 2{,}89 \text{ мг}^{2/3} \text{ сек.}^{-1/2}$$

В опытах использовался самонивелирующийся зеркальный гальванометр типа «Фи»*. Его характеристика такова: $R_{вн} = 260\ \Omega$, $R_{крит} = 2000\ \Omega$. Период колебания зеркала равен 9 сек. Чувствительность 770 мм/μA = $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ A/мм.

Все опыты проводились в термостате при температуре $25° \pm 0{,}2°$.

Раствор сернокислого ванадила $VOSO_4$ готовили восстановлением сернистым газом свежеосажденной пятиокиси ванадия, взвешенной в разбавленной серной кислоте с последующим удалением избытка восстановителя пропусканием углекислого газа

* Производство экспериментальных мастерских Арктического н.-и. института Главсевморпути.

при нагревании. Концентрация полученного раствора сернокислого ванадила равнялась 0,07322 $N$. Раствор для снятия полярограмм получали, разбавляя 1 мл раствора $VOSO_4$ до 100 мл в мерной колбе 0,1 $N$ раствором $H_2SO_4$. Концентрация его по иону ванадила равнялась 0,0007322 $N$. Величина pH, измеренная потенциометрически при помощи стеклянного электрода, была равна 1,85.

Раствор помещали в электролизер и удаляли растворенный кислород пропусканием водорода в течение 10 мин., после чего снимали полярограмму.

Определение высоты волны производилось по указаниям тех же авторов [3] с графическим элиминированием конденсаторного тока.

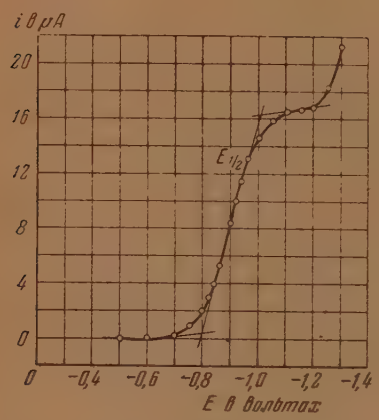



Рис. 1. Полярограмма раствора $VOSO_4$ на фоне 0,1 $N$ $H_2SO_4$, $f = 1{,}20$, $t = 25{,}0°$, $E_{1/2} = -0{,}90$ V; $i_d = 16{,}64$ μA

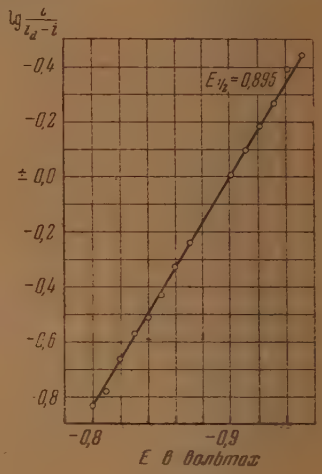



Рис. 2. График зависимости $E - \lg\frac{i}{i_d - i}$ для иона ванадила

Многократно полученные полярограммы сернокислого ванадила на фоне 0,1 $N$ серной кислоты (рис. 1) показали, что потенциал полуволны, соответствующий восстановлению данного иона на капельном ртутном катоде, равен —0,895—0,896 V (по н. к. э.). Полученная нами величина $E_{1/2}$ отличается от данных работы [1], согласно которым величина $E_{1/2}$ в данном случае равна —0,85 V.

Учитывая, что определение величины $E_{1/2}$ обычно связано с некоторыми экспериментальными ошибками, необходимо было произвести уточнение полученных данных. Последнее заключалось, во-первых, в том, что нужно было внести поправку на омическое падение напряжения в цепи электролизера.

Величина сопротивления нашего электролизера находилась в пределах 500—600 Ω. При силе тока в 10—20 μA поправка на омическое падение напряжения в цепи электролизера, которую нужно внести в полученную величину $E_{1/2}$, не превышала 0,006—0,012V.

Вторая возможная ошибка в определении потенциала полуволны могла происходить из-за несоответствия потенциала, изготовленного в лаборатории насыщенного каломельного электрода, его теоретическому значению. Для проверки этого положения предварительно снималась волна, образующаяся при восстановлении иона таллия на капельном ртутном электроде на фоне 1 $N$ раствора KOH. Потенциал полуволны в данном случае, точно измеренный в работе [4], равен — 0,475 V (по н. к. э.). Выбор иона таллия в качестве эталона объясняется тем, что он не проявляет заметной склонности к комплексообразованию, процесс его восстановления в этих условиях носит обратимый характер, полярографическая волна хорошо образована и расположена в области небольших отрицательных потенциалов. В наших опытах потенциал полуволны при восстановлении иона таллия находился в пределах — 0,475—0,480 V, т. е. очень близко к указанной выше величине, что указывает на стандартную величину потенциала использованного нами насыщенного каломельного электрода.

В результате всего этого можно считать установленным, что величина потенциала полуволны, отвечающей восстановлению иона ванадила, в 0,1 $N$ серной кислоте равна —0,89—0,895 V.

Из рассмотрения графика, построенного в координатах $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$ (рис. 2), виден его прямолинейный характер, что говорит о соблюдении первого из перечисленных ранее условий обратимости электродного процесса.

Величина углового коэффициента $b$, найденная расчетным путем по уравнению

$$b = \frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i_d - i}{i}},$$

для четырех различных значений $\Delta E$ оказалась равной 0,113; 0,115; 0,113 и 0,114, а теоретически этот коэффициент $b$, соответствующий восстановлению иона $VO^{2+}$ в $V^{2+}$, имеет величину

$$b = \frac{0{,}059}{2} = 0{,}0295.$$

Из сопоставления этих величин вытекает, что полученная нами величина углового коэффициента более чем в четыре раза превышает теоретическую величину. Таким образом основное условие обратимости процесса восстановления ионов на капельном ртутном катоде не соблюдается, и, следовательно, процесс восстановления иона ванадила в этих условиях относится к числу необратимых электродных процессов.

К сожалению, мы не могли проверить соблюдение третьего условия обратимости, а именно совпадения величин потенциалов катодной волны при восстановлении ионов металла и анодной волны амальгамы металла, в силу того обстоятельства, что процесс восстановления иона ванадила на капельном ртутном катоде идет только до образования ионов двухвалентного ванадия, а не до металла. Кроме того, нельзя было сравнить между собой и потенциалы полуволн катодной и анодной волн, так как $V^{2+}$ окисляется не прямо в $VO^{2+}$, а первоначально до $V^{3+}$.

Исследование четвертого условия обратимости процесса — зависимости сдвига величины потенциала полуволны при восстановлении иона ванадила от температуры показало следующее *:

| Температура | 13° | 16° | 19° | 25° |
|---|---|---|---|---|
| $E_{1/2}$ (волны) | 1,2 | 1,16 | 0,93 | 0,90 |

Это также подтверждает сделанный нами вывод о том, что процесс восстановления иона ванадила на капельном ртутном катоде относится к числу необратимых электродных процессов.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что величина потенциала полуволны катодной волны восстановления иона ванадила в 0,1 $N$ серной кислоте равна —0,89—0,895 V.

2. Показано, что процесс восстановления иона ванадила на капельном ртутном катоде является необратимым электродным процессом.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова

Поступила 1. III. 1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Lingane. Journ. Amér. Chem. Soc., 67, 182, 1945.
2. D. Ilkovič, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 6, 498, 1934.
3. J. M. Kolthoff a. J. J. Lingane. Chem. Rev., 24, 1, 1939.
4. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948.

* Эта часть работы была проделена В. К. Кузнецовой.

# КРИТИЧЕСКАЯ ОБЛАСТЬ ТЕМПЕРАТУР У ОКИСИ КРЕМНИЯ ПО ДАННЫМ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ И СТЕКЛООБРАЗУЮЩИЕ СИЛИКАТЫ

*Р. Л. Мюллер*

Критические области температур у стекол характеризуются значительным ускорением температурного хода изменений различных физических величин. Подобного рода явления позволяют подходить к критическим температурам с различных точек зрения и дают широкое поле для более или менее достоверных предположений о природе отклонений. Теплоемкость является, повидимому, счастливым исключением в том смысле, что она более определенно указывает на причину существования критических областей температур у определенной группы химических соединений и более строго количественно трактует нижний предел критических температур.

На основании имеющихся в литературе данных [1] на рис. 1—3 воспроизведены кривые молекулярных теплоемкостей кристаллических кварца и кристобалита, а также стеклообразной окиси кремния. Точность рассматриваемых данных лежит в пределах 1—4%.

Полиморфные превращения у кварца и кристобалита протекают в широких областях температур, о чем, кроме того, свидетельствуют также рентгенограммы [2]. При таких переходах вначале преобладает поглощение энергии, идущей на преимущественное разрушение существующей модификации, а в конце преобладает выделение энергии в результате преимущественного образования решетки новой модификации. Понятно, такие эффекты должны на теплоемкости сказываться в виде завышенного значения ее при температурах, лежащих ниже температуры, соответствующей максимальной скорости перестройки, и в виде заниженного ее значения выше этой температуры. Знаки этих отклонений теплоемкостей должны сохраняться как при нагревании, так и при охлаждении. Исходя из этого на рис. 1 и 2 в областях $\alpha - \beta$ превращений кривые теплоемкостей были интерполированы (пунктирные части кривых) таким образом, чтобы графические поверхности соответствующих положительных и отрицательных тепловых эффектов выше и ниже температуры перехода были по своей абсолютной величине примерно одинаковыми. Этим путем в первом грубом приближении элиминировались тепловые эффекты превращений и выявлялись величины теплоемкостей. Полученные таким путем значения последних даны в табл. 1 в скобках ($C_э$) (стр. 1965).

Согласно данным предыдущей работы [3] у окиси кремния при 300°К пять степеней свободы деформационно-колебательного движения характеризуются низкими частотами и в первом приближении подчиняются классическому равнораспределению термической энергии. Этим степеням свободы должна отвечать парциальная молярная теплоемкость при постоянном давлении, равная $\frac{6,4}{3} \cdot 5 \approx 10,7 \frac{\text{кал}}{\text{моль град.}}$ [4], [5]. Приписывая нарастание молярной теплоемкости при последующем увеличении температуры постепенному включению в распределение термической энергии четырех степеней свободы валентного колебания у окиси кремния, можно приравнять парциальную молярную теплоемкость, обусловленную валентными колебаниями, разности между экспериментально наблюдаемой

молярной теплоемкостью $C_э$ и 10,7 кал. Допуская в первом приближении соотношение между теплоемкостями постоянным при постоянном объеме и постоянном давлении $\frac{C_v}{C_p} \approx \frac{5,957}{6,4} = 0,935$, получаем для величины

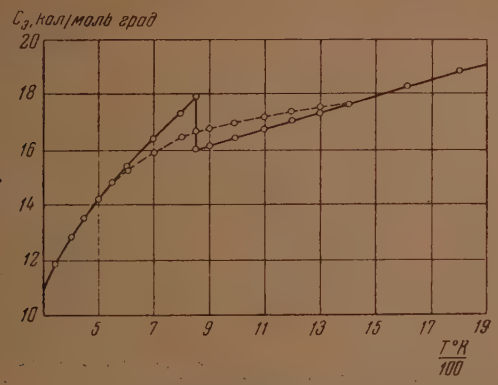



Рис. 1. Кривая молекулярной теплоемкости кварца

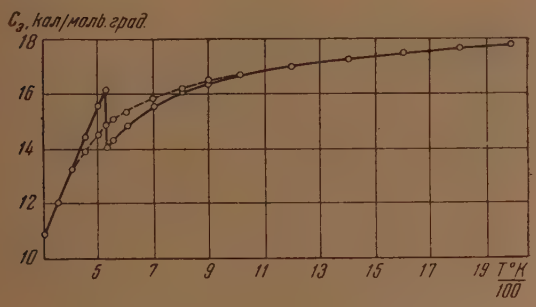



Рис. 2. Кривая молекулярной теплоемкости кристобалита

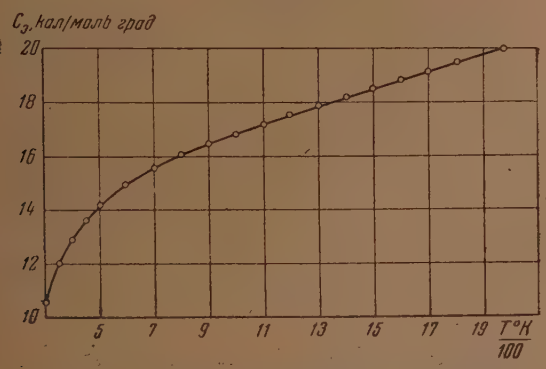



Рис. 3. Кривая молекулярной теплоемкости стеклообразной окиси кремния (стекло $SiO_2$)

теплоемкости при постоянном объеме, отнесенной к одной степени свободы валентного колебания, выражение

$$C'_{v4} = 0,935\,\frac{C_э - 10,70}{4}. \qquad (1)$$

Вычисленные значения последней для трех модификаций окиси кремния приведены в табл. 1.

Валентные колебания должны быть высокочастотными и принадлежать к оптическому спектру [4]. Поэтому анализ валентных парциальных теплоемкостей может быть выполнен при помощи функции Эйнштейна

$$C'_v = R\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}, \tag{2}$$

где $R = 1{,}987$ кал/град·моль — постоянная Клапейрона;

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\Theta}{T},$$

здесь $k = 1{,}38\cdot10^{-16}$ эрг/град. — постоянная Больцмана; $h = 6{,}62\cdot10^{-27}$ эрг.сек. — постоянная Планка; $\nu$ — собственная частота валентных колебаний в сек.$^{-1}$; $T$ — абсолютная температура; $\Theta$ — характеристическая температура валентных колебаний. При помощи табличных данных функции Эйнштейна [6] можно определить значения величины $x$, отвечающие валентным слагаемым теплоемкостей $C'_v$. Эти значения, так же как вытекающие их них характеристические температуры $\Theta = xT$, приводятся в табл. 1.

Учитывая приближенный характер расчета, можно рассматривать значения характеристических температур в табл. 1, как практически не меняющиеся у всех трех модификаций окиси кремния. В среднем эти величины у них равны $1830 \pm 30$°K. Однако среднее отклонение нужно все же считать равным $\sim 8\%$.

Характеристические температуры дают значения волнового числа валентных колебаний

$$\tilde{\nu} = \frac{k}{hc}\Theta = 0{,}6954\,\Theta \text{ см}^{-1}, \tag{3}$$

где $c = 3\cdot10^{10}$ см сек$^{-1}$ — скорость света, и энергий этих колебаний:

$$E = \frac{N_0hc\tilde{\nu}}{4{,}18\cdot10^7} = 2{,}86\tilde{\nu}\,\frac{\text{кал}}{\text{моль}}, \tag{4}$$

где $N_0 = 6{,}02\cdot10^{23}$ — число Авогадро.

Отсюда волновое число валентных колебаний у окиси кремния близко к 1270 см$^{-1}$ и энергия их равна 3630 кал/моль. Частота $\tilde{\nu} = c\tilde{\nu} = 3{,}8\cdot10^{13}$ сек.$^{-1}$.

Как уже сказано, эти значения величин столь близки у трех рассмотренных модификаций окиси кремния, что можно считать обоснованным малую зависимость их от геометрического построения кристаллических решеток и от самой степени упорядоченности строения. Впрочем это является непосредственным следствием близости теплоемкостей в подобных случаях и было уже ранее отмечено [4].

Согласно Эйнштейну число осцилляторов (в рассматриваемом здесь случае — возбужденных валентных связей), обладающих энергией $E = nh\nu$, равно

$$\frac{dN}{dE} = N_E = Ke^{-nh\nu/kT} = Ke^{-nx},$$

где $n$ — число квантов энергии у осциллятора.

Имея в виду, что экспоненциальный множитель меньше единицы, можно сумму всей совокупности возбужденных и невозбужденных осцилляторов в системе выразить в виде:

$$N_S = \sum_{n=0}^{n=\infty} Ke^{-x} = \frac{K}{1-e^{-x}}.$$

Таблица 1

$SiO_2$

| T°K | Кварц | | | | | Кристобалит | | | | | Стекло | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_э$ кал / моль град. | $C'_{v_4}$ кал / ст. св. град. | $\theta_4$ | $\theta^\circ_4$ K | $W_4$ % | $C_э$ кал / моль град. | $C'_{v4}$ кал / ст. св. град. | $\theta_4$ | $\theta^\circ_4$ K | $W_4$ % | $C_э$ кал / моль град. | $C'_{v4}$ кал / ст. св. град. | $\theta_4$ | $\theta^\circ_4$ | $W_4$ % |
| 350 | 11,96 | 0,294 | 5,28 | 1850 | 0,51 | 12,05 | 0,408 | 4,70 | 1645 | 0,9 | 11,97 | 0,296 | 5,27 | 1845 | 0,52 |
| 400 | 12,85 | 0,502 | 4,34 | 1736 | 1,32 | 13,25 | 0,595 | 4,03 | 1612 | 1,8 | 12,89 | 0,509 | 4,31 | 1725 | 1,34 |
| 450 | 13,60 | 0,677 | 3,79 | 1705 | 2,26 | (13,90) | 0,747 | 3,59 | 1615 | 2,76 | 13,57 | 0,668 | 3,81 | 1715 | 2,22 |
| 500 | 14,25 | 0,830 | 3,38 | 1690 | 3,41 | (14,40) | 0,864 | 3,29 | 1645 | 3,73 | 14,09 | 0,790 | 3,54 | 1770 | 2,90 |
| 550 | 14,86 | 0,973 | 3,03 | 1665 | 4,83 | (15,00) | 1,005 | 2,96 | 1630 | 5,18 | 14,53 | 0,892 | 3,22 | 1770 | 4,00 |
| 600 | (15,20) | 1,050 | 2,86 | 1716 | 5,73 | (15,40) | 1,098 | 2,74 | 1644 | 6,46 | 14,88 | 0,977 | 3,02 | 1811 | 4,88 |
| 700 | (15,90) | 1,213 | 2,49 | 1743 | 8,29 | (15,90) | 1,215 | 2,48 | 1736 | 8,37 | 15,47 | 1,115 | 2,71 | 1895 | 6,65 |
| 800 | (16,40) | 1,330 | 2,24 | 1792 | 10,65 | (16,20) | 1,285 | 2,32 | 1856 | 9,83 | 15,96 | 1,230 | 2,46 | 1964 | 8,54 |
| 900 | (16,80) | 1,425 | 2,03 | 1827 | 13,13 | (16,50) | 1,355 | 2,18 | 1962 | 11,30 | 16,39 | 1,330 | 2,24 | 2013 | 10,65 |
| 1000 | (17,00) | 1,470 | 1,93 | 1930 | 14,5 | 16,64 | 1,388 | 2,10 | 2100 | 12,25 | 16,77 | 1,419 | 2,04 | 2042 | 13,0 |
| 1100 | (17,20) | 1,520 | 1,82 | 2000 | 16,2 | — | — | — | — | — | 17,13 | 1,500 | 1,86 | 2047 | 15,6 |
| 1200 | (17,40) | 1,565 | 1,71 | 2050 | 18,1 | 17,02 | 1,480 | 1,92 | 2305 | 14,7 | 17,47 | 1,585 | 1,66 | 1994 | 19,0 |
| 1400 | (17,70) | 1,635 | 1,54 | — | — | 17,27 | 1,540 | 1,77 | — | — | 18,11 | 1,730 | 1,29 | — | — |
| 1600 | 18,30 | 1,775 | 1,16 | — | — | 17,47 | 1,585 | 1,67 | — | — | 18,75 | 1,880 | 0,80 | — | — |
| Средние значения: | | | | 1810 ± 120 | | | | | 1800 ± 190 | | | | | 1880 ± 110 | |

При этом число возбужденных осцилляторов будет равно

$$N_v = \sum_{n=1}^{n=\infty} Ke^{-x} = \frac{Ke^{-x}}{1 - e^{-x}},$$

отсюда следует, что процент возбужденных валентных связей в системе равняется

$$W\% = \frac{100 N_v}{N_S} = 100\, e^{-x}, \tag{5}$$

По достижении известной интенсивности деформационных колебаний начинают возбуждаться валентные колебания. При этом, естественно, с увеличением средней термической колебательной энергии $RT$ возрастает процент возбужденных валентных связей в системе (рис. 4)

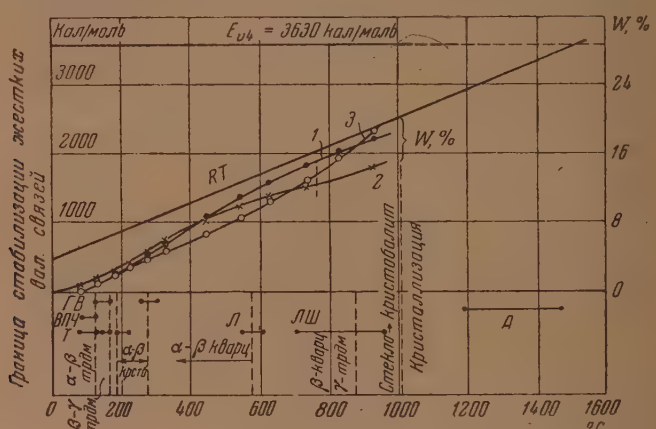



Рис. 4. *Л* — Лебедев, показатель преломления, коэффициент расширения, двойное лучепреломление; *Т* — Тудоровская, показатель преломления; *ВПЧ* — Вендерович, Преснов, Черных, проводимость при высоких полях; *ЛШ* — Лешателье, вязкость; *ГВ* — Гюи, Васильев, логарифмический декремент затухания; *А* — рентгеноструктурные наименования модификаций $SiO_2$. *1* — кварц; *2* — кристобалит; *3* — стекло

При 300° К у всех модификаций окиси кремния валентные колебания являются практически нацело замороженными [3]. Нет поэтому основания ожидать при обычных условиях у жесткой кремнекислой валентно-атомной сетки (кристаллической или аморфной) каких-либо самопроизвольных структурных процессов, требующих к тому же известного изменения длины валентных связей.

Первой предпосылкой для структурного процесса является возможность концентрирования необходимой энергии активации на данной валентной связи в результате перераспределения энергии. Для этого требуется прежде всего наличие термических валентных колебаний. Отсюда следует, что всякого рода процессы в твердых аморфных и кристаллических валентно-атомных системах могут протекать с заметной скоростью лишь после достижения области температур, при которых средняя термическая энергия обеспечивает в достаточной мере валентные колебания. У окиси кремния началом такой области являются температуры, лежащие непосредственно выше 300°К (~25°С). Такой вывод из анализа теплоемкостей окиси кремния согласуется с известными опытными фактами.

Ниже 100°С не отмечаются вовсе какие-либо явления, резкие изменения физических свойств или структурные процессы. Хранением тугоплав-

ких стекол при обычных температурах с замороженными валентными связями следует объяснить отсутствие у них признаков кристаллизационных процессов на протяжении тысячелетий.

Структурные превращения и, повидимому, обусловленные последними более резкие изменения физических свойств у кварцевого стекла наблюдаются лишь в области заметного возбуждения валентных колебаний. Превращения $\alpha - \beta$ кристобалита происходит в области 180—275°C. Переход $\alpha - \beta$ кварца относят к 575°C, но начинается этот процесс, повидимому, $\sim$300°C. А. А. Лебедевым были отмечены аномальные изменения показателя преломления, коэффициента расширения и двойного лучепреломления в районе превращения $\alpha - \beta$ кварца [7]. Н. А. Тудоровская установила скачки у показателя преломления в областях $\alpha - \beta - \gamma$ превращений тридимита и $\alpha - \beta$ кристобалита [8], [9]. А. М. Вендерович, В. А. Преснов, В. И. Черных отметили в этой же области аномалии у проводимости при высоких полях [10]. В этой же области было обнаружено повышенное изменение логарифмического декремента затухания [10]. При более высоких температурах в условиях большего охвата кремнекислородной химической структуры валентными колебаниями наблюдаются такие более глубокие структурные процессы, как превращение $\beta$ кварца $- \gamma$ тридимит, кристаллизация и плавление. При этих температурах Лешателье отметил излом у кривой двукратного логарифма вязкости [11].

Сопоставление этих температурных интервалов со степенью нарастания валентных колебаний дано на рис. 4.

Таким образом температура стопроцентного замораживания валентных степеней свободы колебательного движения у окиси кремния действительно является нижней границей критической области температур у этого соединения как кристаллического, так и аморфно-стеклообразного.

Можно не сомневаться в том, что метод теплоемкости позволит строго обосновать нижние пределы критических областей температур для любых процессов в твердых валентно-связанных тугоплавких телах, включая такие системы, как известные твердые катализаторы типа MgO.ZnO.

Описанная картина нарастания валентных колебаний у окиси кремния в критической области температур является неполной. При расчете парциальной теплоемкости на одну степень свободы валентных колебаний $C'_{v4}$ по формуле (1) предполагалось, что валентная слагаемая молярной теплоемкости ($C_э - 10{,}70$) распределяется между всеми четырьмя валентными связями структурного элемента $SiO_{4/2}$. Такое единовременное возбуждение четырех валентных связей требует значительной энергии в размере 3630 кал/моль структурного элемента. Энергия возбуждения валентных колебаний заметно снижается при уменьшении числа валентных связей, одновременно возбуждаемых у структурного элемента. При этом валентная слагаемая теплоемкости при постоянном объеме, отнесенная к одной возбужденной степени свободы валентного колебания, будет равна

$$C'_{vp} = 0{,}935 \frac{C_э - 10{,}70}{P_v}, \qquad (6)$$

где $P_v$ — число одновременно возбужденных валентных связей у $SiO_{4/2}$.

При четырех валентных связях возможны четыре вида одновременного осциллирования их: единовременно одной, двух, трех или всех четырех с соответствующими четырьмя частотами. Этим определяется физический смысл четырех степеней свободы валентного колебания у рассматриваемого структурного элемента с соответствующим числом валентных связей у него.

Посредством соотношений (6), (2) и (5) были в каждом случае определены значения $x, \Theta$ и $W$. Последние получаются сходными для различных модификаций окиси кремния, и поэтому ниже анализ численных значений

ведется для одной стеклообразной формы. Соответствующие значения для $1 \leqslant P_v \leqslant 3$ приведены в табл. 2. Температурные кривые процента $W$ и величины энергии $E$, вычесленные согласно (4) и (5), воспроизведены на рис. 5.

Индексы внизу у соответствующих величин указывают на число одновременно возбужденных валентных связей. На этом же рисунке даны кривые для $P_v = 4$ согласно данным табл. 1. Приведены также кривые процента охвата возбуждением двумя $W_4^2$ и тремя $W_4^3$ квантами четырех связей структурного элемента $W_4^n = 100 \exp(-nx_4)$.

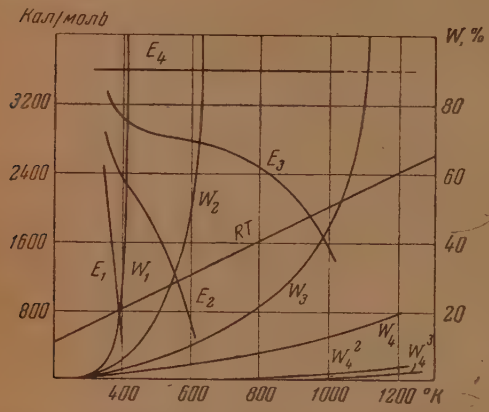



Рис. 5. Критическая область у окиси кремния

Рис. 5 дает более полную картину возбуждения валентных связей в критической области температур.

При 300° К попрежнему валентные колебания отсутствуют. Но уже при 400° К все узлы (структурные элементы $SiO_{4/2}$) имеют по крайней мере, по одной возбужденной валентной связи. Одновременно у 5% узлов имеются возбужденные пары валентных связей, а у некоторых начинается возбуждение трех и четырех валентных связей. При 700° К у всех узлов возбуждены пары валентных связей, а у 15% три или четыре. При 1100° К все узлы имеют по три возбужденных валентных связи и у 15% — четыре. Одновременно растет число узлов с несколькими квантами энергии. При 1200° К отмечаются измеримые значения даже у $W_4^2$ и $W_4^3$.

Значительный процент возбужденных связей обуславливает взаимодействие их вместе с этим и значительное падение энергии возбуждения

Таблица 2

**$SiO_2$, стекло**

| $T$ °K | $P_v=3$ | | | | $P_v=2$ | | | | $P_v=1$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C'_{v3}$ кал / ст. св. град. | $x_3$ | $\theta_3^\circ$K | $W_3$ % | $C'_{v2}$ кал / ст. св. град. | $x_2$ | $\theta_2^\circ$K | $W_2$ % | $C'_{v1}$ кал / ст. св. град. | $x_1$ | $\theta_1^\circ$K | $W_1$ % |
| 325 | 0,187 | 5,95 | 1930 | 0,26 | 0,281 | 5,36 | 1745 | 0,47 | 0,562 | 4,13 | 1345 | 1,60 |
| 350 | 0,397 | 4,78 | 1670 | 0,84 | 0,595 | 4,03 | 1410 | 1,76 | 1,19 | 2,54 | 890 | 7,89 |
| 400 | 0,683 | 3,77 | 1510 | 2,30 | 1,025 | 2,91 | 1160 | 5,45 | — | — | — | 100 |
| 450 | 0,893 | 3,22 | 1440 | 4,00 | 1,340 | 2,23 | 1000 | 10,75 | — | — | — | — |
| 500 | 1,057 | 2,84 | 1420 | 5,84 | 1,585 | 1,66 | 830 | 19,01 | — | — | — | — |
| 550 | 1,193 | 2,55 | 1400 | 7,81 | 1,790 | 1,12 | 615 | 32,6 | — | — | — | — |
| 600 | 1,303 | 2,29 | 1370 | 10,13 | 1,955 | 0,43 | 258 | 65,1 | — | — | — | — |
| 700 | 1,487 | 1,89 | 1320 | 15,11 | — | — | — | 100 | — | — | — | — |
| 800 | 1,640 | 1,53 | 1220 | 21,65 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 900 | 1,773 | 1,16 | 1040 | 31,35 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1000 | 1,890 | 0,77 | 770 | 46,30 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1100 | — | — | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — |

вследствие очевидного разрыхления жесткого каркаса валентных связей. Более крутому росту процента $W$ отвечает сближение соответствующих энергий возбуждения со средней термической энергией $RT$, определяемой в основном деформационными колебаниями. Такое сближение энергии валентного колебания с энергией деформационного обуславливает дальнейшее усложнение картины лавиноподобного нарастания термического колебательного движения в критической области температур.

Предшествующие расчеты основываются на существовании у окиси кремния резкого отграничения четырех степеней свободы валентных колебаний от остальных пяти степеней свободы колебаний деформационного характера. Такое разграничение может существовать при условии сильного различия значений энергий возбуждения у рассматриваемых двух групп степеней свободы колебаний [4], [12]. Так как у деформационных колебаний при обычной температуре энергии возбуждения не выше порядка средней термической энергии $RT$, то, как это видно на рис. 5, при 300°К энергии возбуждения валентных колебаний действительно значительно выше энергий деформационных колебаний. Поэтому выделение всех валентных степеней свободы колебаний при низких температурах, включая 300°К, является вполне обоснованным. Но из того же рис. 5 следует, что вблизи 350°К энергии колебаний единичных валентных связей сближаются с величиной $RT$, и границы между деформационными и такими единичными валентными колебаниями должны стираться, при этом нарастают валентно-деформационные колебания, в которые вовлекаются единичные валентные связи. Аналогично следует ожидать вовлечения в смешанные колебания спаренно возбужденных и строенно возбужденных валентных связей при 550 и 950°К соответственно. При этом должны последовательно исчезать прежние чисто валентные колебания и возникать новые смешанные. Расчет последних производится, очевидно, исходя из полного значения теплоемкости с учетом пяти деформационных степеней свободы плюс число степеней свободы валентных колебаний, включившихся в смешанные при данных условиях:

$$C'_{vp} = \frac{0{,}935 \cdot C_э}{P}, \qquad (7)$$

где $P$ — число степеней свободы у смешанных колебаний. Вычисление остальных величин ведется попрежнему при помощи функции Эйнштейна. Было отмечено [13], что кривая Дебая является универсальной лишь при возбуждении весьма низких частот, которым принадлежит решающее влияние на теплоемкости лишь при очень низких температурах. При более высоких температурах решающее значение приобретают повышенные частоты, обусловленные системой дисперсных масс-атомов. Получаемые таким путем данные для характеристических температур, в случаях включения единичных ($\Theta_6$) и спаренных ($\Theta_7$) валентных связей в смешанные колебания, приведены в табл. 3. Там же даны соответствующие значения процента $W$ структурных узлов, вовлеченных в такие смешанные колебания. Выше уже отмечалось, что при 300°К такие смешанные колебания мало вероятны, вследствие резкого разграничения энергий возбуждения.

Вышеописанная картина лавиноподобного нарастания валентных колебаний в критической области температур должна быть согласно данным табл. 3 дополнена возникновением смешанных валентно-деформационных колебаний и нарастанием последних за счет исчезающих чисто валентных колебаний, сначала одиночных, затем спаренных и т. д.

Качественная сторона явления нарастания валентных колебаний в критической области температур едва ли может вызывать сомнения после

Таблица 3

**$SiO_2$, стекло**

| T°K | $P=6$ | | | | $P=7$ | | | $P=8$ | | $P=9$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_v$ кал / моль град. | $C'_{v6}$ кал / ст. св. град. | $\theta_6$°K | $W_6$ % | $C'_{v7}$ кал / ст. св. град. | $\theta_7$°K | $W_7$ % | $C'_{v8}$ кал / ст. св. град. | $\theta_8$°K | $C'_{v9}$ кал / ст. св. град. | $\theta_9$°K |
| 325 | 10,58 | 1,763 | 390 | 30,1 | 1,511 | 600 | 15,9 | 1,322 | 687 | 1,175 | 835 |
| 350 | 11,20 | 1,833 | 343 | 37,5 | 1,600 | 570 | 19,6 | 1,400 | 645 | 1,244 | 845 |
| 400 | 12,04 | — | — | 100 | 1,720 | 528 | 26,7 | 1,505 | 740 | 1,338 | 888 |
| 450 | 12,69 | — | — | — | 1,811 | 470 | 35,0 | 1,586 | 745 | 1,410 | 928 |
| 500 | 13,18 | — | — | — | 1,833 | 400 | 44,9 | 1,648 | 755 | 1,464 | 970 |
| 550 | 13,60 | — | — | — | 1,943 | 280 | 60,0 | 1,700 | 752 | 1,511 | 1005 |
| 600 | 13,90 | — | — | — | — | — | 100,0 | 1,738 | 762 | 1,544 | 1056 |
| 700 | 14,45 | — | — | — | — | — | — | 1,806 | 749 | 1,606 | 1127 |
| 800 | 14,90 | — | — | — | — | — | — | 1,862 | 704 | 1,655 | 1192 |
| 900 | 15,30 | — | — | — | — | — | — | 1,911 | 612 | 1,700 | 1230 |
| 1000 | 15,68 | — | — | — | — | — | — | 1,960 | 400 | 1,742 | 1230 |
| 1100 | 16,02 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,780 | 1250 |
| 1200 | 16,32 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,813 | 1250 |

систематического исследования теплоемкостей [4]. Количественная же сторона изложенного выше анализа теплоемкостей вызывает естественные сомнения. Помимо грубо элементарного характера расчета, парциальные теплоемкости должны страдать заметными погрешностями. Тем не менее характеристические температуры позволяют провести сопоставление вытекающих из них волновых чисел собственных колебаний с оптическими данными. Такое сопоставление сделано в табл. 4. Характер температурной зависимости частот дан на рис. 6.

Таблица 4

**$SiO_2$, стекло, $\tilde{\nu}$ см$^{-1}$**

| По данным теплоемкостей при 350° К | По спектрам: комбинационного рассеяния [14] [9] комнатная температура | комбинационного рассеяния [15] | отражения [16] |
|---|---|---|---|
| $\tilde{\nu}_4 = 1270 + 100$ (до 1200° К) | 1200 | — | — |
| $\tilde{\nu}_3 = \sim 1160$ | 1060 | — | — |
| $\tilde{\nu}_8 = 510 \pm 20$ (до 800° К) | 470 ? | 465(295—810 °К) | — |
| $\tilde{\nu}_2 = \sim 970$ | 810 | — | 806 |
| $\tilde{\nu}_7 = \sim 400$ | 470 ? | — | — |
| $\tilde{\nu}_1 = \sim 620$ | 610 | — | — |
| $\tilde{\nu}_6 = \sim 240$ | — | 280 (только при комнатной температуре) | — |

Данные Е. Ф. Гросса, М. Романова [9], [14], Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга [15] получены в результате изучения спектра комбинационного рассеяния и обуславливаются в значительной мере возбуждением колебаний за счет энергии рассеиваемого света [15]. Поэтому фиксируе-

мые при этом интенсивности различных частот не соответствуют термическому распределению энергии при данной температуре. Вместе с тем оптические измерения позволяют ознакомиться с совокупностью частот, возникающих в исследуемой системе.

При повышении температуры в первую очередь следует ожидать исчезновения наиболее низкой частоты $\tilde{\nu} \approx 240$ см$^{-1}$ в результате разрыхляющего действия беспорядочного термического движения, нивелирующего смешанные и деформационные колебания в твердом теле. Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг наблюдали при комнатной температуре частоту 208 см$^{-1}$, которая размывалась при повышении температуры. По мнению авторов, это могло вызываться существенным изменением или исчезновением связей, обуславливающих колебания [15].

Частотам $\tilde{\nu}_1 \approx 620$, $\tilde{\nu}_2 \approx 970$, $\tilde{\nu}_3 \approx 1160$, $\tilde{\nu}_4 = 1270 \pm 100$, $\tilde{\nu}_7 \approx 400$ и $\tilde{\nu}_8 = 510 \pm 20$ см$^{-1}$ можно противопоставить частоты комбинационного рассеяния, соответственно: 610, 810 (согласованную с частотой 806 см$^{-1}$ спектра отражения), 1060, 1200, 470 и 465 см$^{-1}$. Обращает на себя внимание сохранение последней частоты по данным Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга в области 295—810° К и по данным теплоемкостей в интервале ~ 300 — 800° К (ср. рис. 6). Следует еще ожидать частоту $\tilde{\nu}_9 \approx 770 \pm 140$ см$^{-1}$ (значение которой, так же как $\tilde{\nu}_8$, следует из данных табл. 3).

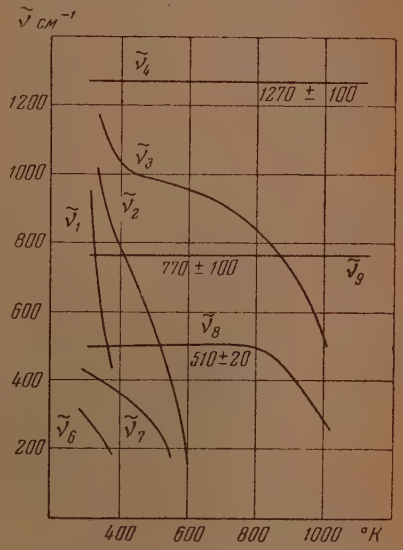



Рис. 6. Критическая область у окиси кремния

Возможно, что ей соответствует частота 810 см$^{-1}$. Частота $\nu_9$ должна соответствовать всесторонне-беспорядочному колебанию всех частиц в результате, быть может, локальной ионизации структурных элементов $SiO_{4/2}$ под действием высокоэнергетического облучения ртутными линиями (Hg 4358 и Hg 4056 Å) с активирующей энергией 66—72 ккал/моль ($\Theta \approx 35000°$ К)

Наблюдаемое относительное соответствие между оптическими данными и вытекающими из анализа теплоемкостей позволяет отнестись серьезно к проделанному выше анализу и к предлагаемому кинетическому пониманию критических температур у тугоплавких веществ. Одновременно ясна необходимость в широких оптических исследованиях зависимости колебательных частот от температуры, и в первую очередь, изучения инфракрасных спектров отражения. Необходима проверка последовательного быстрого падения собственных частот от $\nu_1$ до $\nu_9$ включительно с переходом к низкочастотным термическим колебаниям, обуславливающим сплошной спектр у твердых и жидких тел при высоких температурах.

Введение в кремнезем основного окисла сопровождается химической реакцией, в результате которой обрывается эквивалентное число валентных связей между тетраэдрически валентными структурными элементами $SiO_{4/2}$ с возникновением в этих местах ионных связей. В случае щелочных окислов такие электростатические связи имеют, вероятнее всего, квадрупольный характер (рис. 7). Общее число валентных связей при этом не меняется [4], но между соответствующими структурными элементами нарушается жесткая связь и заменяется лабильной ионной связью. Воз-

растание числа лабильных ионных связующих звеньев в скелете химических связей кремнекислородной структуры сопровождается ослаблением стабильности всего каркаса связей в целом и обуславливает наблюдаемое на опыте разрыхление стеклообразной структуры. Последнее сопровождается падением критической области температур и температуры плавления, а также облегчением процессов кристаллизации [17]. Ослабление при этом одной вершины у тетраэдрического структурного элемента $SiO_{4/2}$, сопровождающееся некоторым удлинением связи Si—O [18], не играет существенной роли в разрыхлении каркаса химических связей. Такие связи просто выпадают как связующие звенья в каркасе. Вместе с тем появление одновалентно связанных ионизированных кислородных атомов должно сказаться на спектре колебательного движения. С этим согласуются данные работы М. Ф. Вукс и В. А. Иоффе [9], авторы которой констатировали наличие у силикатов натрия характерной полосы в спектре комбинационного рассеяния, не наблюдаемой ни в аморфном ни в кристаллическом кварце.

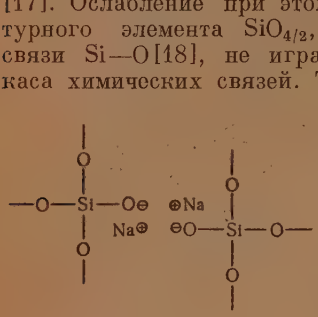


Рис. 7

С возрастанием процента лабильных ионных связей, при увеличении содержания в стекле основных компонентов связано увеличение кристаллизационной способности, отмечаемое при переходе от окиси кремния к метасиликату натрия. Пространственные скелеты валентно-связанных структурных элементов $SiO_{4/2}$ включают все возрастающее число односвязанных ионизированных кислородных атомов. Химическая структура стекла переходит постепенно от тетраэдрического строения $(SiO_{4/2})_n$, через слоистые $(SiO_{3/2}O^-)_n$ и ленточные к линейному $(SiO_{2/2}O^-_2)_n$.

Исключительно серьезное значение для углубленного изучения таких стеклообразующих химических систем представляют исследования нарастания термических колебаний с температурой. Наблюдаемые явления при недостаточном отжиге стекол в нижней части критических температур непосредственно связаны с неравномерным замораживанием валентных связей и возникновением вследствие этого механических напряжений. В разрешении ряда кардинальных вопросов стеклоделия исследования зависимости теплоемкостей от состава стекла и температуры должны сыграть исключительную роль. К сожалению, до настоящего времени теплоемкость принадлежит к числу едва ли не наименее изученных физических величин в области учения о стекле.

## ВЫВОДЫ

1. В результате анализа значений теплоемкостей у кристаллической и аморфной окиси кремния установлено существование практически общей критической области температур, независимо от кристаллической модификации и от степени упорядоченности строения.

2. Критическая область характеризуется возбуждением у окиси кремния валентных и валентно-деформационных колебаний с одновременным участием в них от одной до четырех валентных связей у тетраэдрического структурного элемента. $SiO_{4/2}$. Нарастание таких валентных колебаний имеет лавиноподобный характер и сопровождается снижением энергии колебаний в результате взаимодействия возбужденных валентных связей.

3. Дано строгое обоснование для окиси кремния нижнего предела критической области температур $\sim$ 300°K, отвечающего стопроцентному замораживанию степеней свободы валентных колебаний.

4. Подсчитанные из теплоемкостей при помощи функции Эйнштейна собственные частоты валентных и смешанных колебаний по своему числу и по величине близки с частотами, установленными оптическими методами.

5. Полученные результаты согласуются с известными наблюдениями самопроизвольных структурных процессов у окиси кремния в области температур, лежащих выше 300°К.

6. Введение в кремнезем основных окислов сопровождается разрыхлением структуры валентных химических связей и нарастанием удельного веса лабильных ионных связей. В соответствии с этим наблюдается падение критической области температур и температуры плавления, а также облегчаются процессы кристаллизации.

Кемеровский горный институт

Поступила 13.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. И. Шамовский, Л. Г. Ченцова и Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Москва, Изд-во АН СССР, 1949.
2. Эйтель. Физическая химия силикатов, Химтеоретиздат, М.—Л., 48, 1936.
3. Р. Л. Мюллер, Журн. физич. химии, 28, 1831, 1954.
4. Р. Л. Мюллер, Журн. физич. химии, 28, 1193, 1954.
5. Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИИЛ, М.—Л., 179, 1949.
6. А. И. Бродский, Курс физической химии, т. I, Госхимиздат. М.—Л., 1948.
7. А. А. Лебедев, Труды ГОИ, 2, 57, 1921.
8. А. А. Лебедев, Доклад на Совещании по стеклообразному состоянию Всесоюзн. хим. об-ва им. Менделеева, Лен. отд., ноябрь 1939, Изв. АН СССР, 4, 584, 1940.
9. «Физико-химические свойства тройной системы окись натрия — окись свинца — кремнезем», Сборник статей под редакцией академика И. В. Гребенщикова, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 164 и 171.
10. А. М. Вендерович, В. А. Преснов и В. И. Черных, Сборник, посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, М., 1950, стр. 192.
11. Р. Л. Мюллер, Стеклообразное состояние и электрохимия стекла. Докторская диссертация, ЛГУ, Ленинград, 1940.
12. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.
13. Дж. Робертс, Теплота и термодинамика, Гостеоретиздат, М.—Л., 1950, стр. 515.
14. Е. Ф. Гросс и М. Романов, Zs. f. Phys., 55, 744, 1929.
15. Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов, т. I, Изд-во АН СССР, 1948, стр. 323.
16. А. А. Лебедев и Е. А. Порай-Кошиц, Изв. Сектора физико-химического анализа, 16, 4, 51, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1946.
17. К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Гос. изд. по строит. матер., М., 1950, стр. 56.
18. А. А. Аппен, Журн. прикл. химии, 24, 904, 1951.

# О СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ САЛОЛА В ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

*В. И. Малкин*

Зависимость линейной скорости роста кристаллов от переохлаждения, согласно теории роста кристаллов через образование двумерных зародышей описывается следующим уравнением:

$$v = K_1 e^{-U/RT} e^{-W/kT}, \tag{1}$$

где $v$ — линейная скорость роста в мм/мин., $T$ — абсолютная температура, $k$ — постоянная Больцмана, $W$ — работа образования двумерного зародыша, $U$ — энергия активации при переходе молекулы из жидкости в кристалл, $R$ — газовая постоянная.

Развернув выражение для работы образования двумерного зародыша и объединив константы, не зависящие от температуры, выражение (1) можем записать, как

$$v = K_1 e^{-K_2/T} e^{-K_3/T\Delta T}, \tag{2}$$

Относительная роль первого экспоненциального множителя, связанного с подвижностью частиц, и второго, связанного с механизмом роста, меняется с переохлаждением. Если при малых переохлаждениях вблизи температуры плавления зависимость скорости роста от температуры определяется главным образом механизмом роста, то на ниспадающей части кривой, в области низких температур, важнейшим фактором становится подвижность частиц.

Я. И. Френкель [1], предположив, что энергия активации при росте тождественна энергии активации при диффузии, получил обратно пропорциональную зависимость между скоростью роста и вязкостью.

Для некоторых стекол А. А. Леонтьева [2] получила экспериментальные кривые линейной скорости роста, низкотемпературная часть которых удовлетворительно описывалась уравнением

$$v = \frac{K}{\eta},$$

где $v$ — скорость роста, $K$ — константа, $\eta$ — вязкость.

В работе [3] было проведено измерение линейной скорости роста салола в области, где преобладающая роль принадлежит механизму роста. В настоящей работе ставится задача измерения линейной скорости роста салола в зависимости от температуры в небольшом температурном участке, в области, где определяющей является подвижность частиц и где линейная скорость роста практически стремится к нулю.

Получение температурной зависимости линейной скорости роста в этой области дает возможность определить энергию активации при росте более точно, чем определением ее из общего вида кривой.

## МЕТОДИКА

Для измерения линейной скорости роста салола при низких температурах в основном использовалась методика, применявшаяся для измерения при малых переохлаждениях, подробно описанная в работе [3]. Но поскольку измерения производились при температурах, лежащих ниже комнатной (около —25° С), необходимо было внести ряд изменений и дополнений в эту методику.

В качестве термостатной жидкости, прогонявшейся через сосудик, установленный на столике микроскопа, применялся метанол.

Для охлаждения термостата (необходимого для поддержания постоянной температуры) применялся жидкий азот. Последний через специальную воронку поступал с постоянной скоростью в медную цилиндрическую баню, погруженную в термостат.

Температура поддерживалась постоянной с точностью 0,05°. Так как измерения проводились при температурах, лежащих около —25° С, то на окошках сосудика, установленного на столике микроскопа, конденсировалась влага из воздуха, и они быстро покрывались слоем инея, который мешал наблюдениям. Для предохранения от намерзания на верхнее окошко, имеющее бортики, наливался слой глицерина с небольшим количеством метанола. Объектив микроскопа погружался в эту жидкость, и таким образом независимо от высоты слоя смеси между окошком и объективом находился слой постоянной толщины. Нижнее окошко сосудика периодически обрызгивалось метанолом.

Плавление салола нельзя осуществлять в сосуде для основных наблюдений, так как при последующем охлаждении необходимо было бы пройти область с большой линейной скоростью роста, и весь образец вновь закристаллизировался бы. Поэтому плавление салола осуществлялось вне сосудика. Метанол же оставался все время при низких температурах. Образец нагревался над пламенем спиртовки до тех пор, пока не расплавлялась часть салола. После этого образец помещался во внутренний сосудик, где температура была ниже интервала, в котором проводились измерения линейной скорости роста, а соответствующая этой температуре линейная скорость роста была практически равна нулю. Расплавившаяся часть салола в образце при этом переходила в стеклообразное состояние, так как области с большой линейной скоростью роста проходились очень быстро.

Вполне естественно, что в таких условиях в образце монокристалл не получался, и наблюдение велось за перемещением поликристаллической границы. При постоянном повышении температуры достигалась область, в которой линейная скорость роста отлична от нуля, и проводились измерения при различных температурах. Температура от измерения к измерению повышалась. Чрезвычайно малые величины измеряемых скоростей (< 0,006 мм/мин.) позволяли считать температуру поликристаллической границы, равной температуре среды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 сплошной линией представлена экспериментальная кривая линейной скорости роста как функция температуры в области, в которой линейная скорость роста близка к нулю. Если уравнение (2) представить в виде

$$\ln v + \frac{K_3}{T\Delta T} = \ln K_1 - \frac{K_2}{T}, \qquad (3)$$

то зависимость $\ln v + \frac{K_3}{T\Delta T}$ от $\frac{1}{T}$ должна представиться прямой линией.

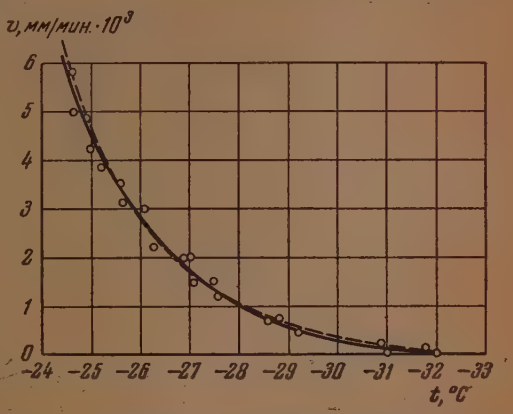



Рис. 1. Зависимость линейной скорости роста кристаллов салола от температуры при низких температурах

На рис. 2 нанесены экспериментальные точки $\ln v + \frac{K_3}{T\Delta T}$ (значение $K_3 = 7020$ взято из работы [3]) в функции $\frac{1}{T}$. Эти точки действительно укладываются на прямую, отвечающую уравнению (3). Величина $K_2$ может быть получена как тангенс угла наклона прямой рис. 2., а $\ln K_1$ равен отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат.

Из рис. 2 получаем $K_2 = 31600$ и $K_1 = 10^{53}$. Кривая, построенная по уравнению (2), с данными значениями $K_2$, $K_1$ и $K_3$ изображена на рис. 1 пунктирной линией. Совпадение ее с экспериментальной кривой достаточно хорошее.

В таблице представлены результаты измерений при низких температурах. В последнем столбце таблицы приведены значения величины $K_3/T\Delta T$.

Как видно из таблицы, величина $K_3/T\Delta T$, будучи малой по абсолютной величине, меняется весьма незначительно. Это подтверждает предположение о том, что на нисходящей ветви кривой линейной скорости роста преобладающее влияние на ход кривой оказывает член уравнения (2), связанный с подвижностью частиц, а член, зависящий от работы образования двумерного зародыша, настолько несущественно влияет на зависимость линейной скорости роста от температуры, что этим влиянием можно пренебречь. Вообще, повидимому, в области состояния жидкости, близкого к стеклообразному, уравнение (2) целесообразно заменить уравнением вида

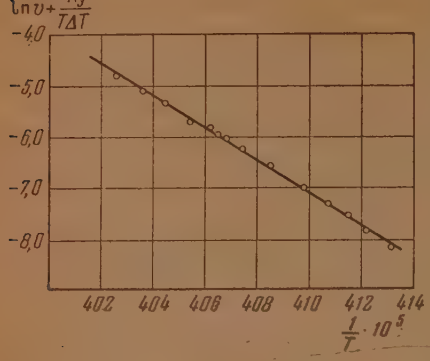



Рис. 2. Зависимость $\ln v + \frac{K_3}{T\Delta T}$ от $\frac{1}{T}$

$$v = K_1 e^{-K_2/T}$$

По данным эксперимента получаем $U = RK_2 = 2 \cdot 31\,600 = 63\,200$ кал/моль.

Полученная величина энергии активации при росте кристаллов очень велика и может послужить объяснению большой склонности салола

| t° C | T | ΔT | ln v | $K_3/T\Delta T$ |
|---|---|---|---|---|
| —31,0 | 242,0 | 72,4 | —8,5173 | 0,40067 |
| —30,4 | 242,6 | 71,8 | —8,1806 | 0,40301 |
| —30,0 | 243,0 | 71,4 | —7,9575 | 0,40461 |
| —29,6 | 243,4 | 71,0 | —7,7286 | 0,40622 |
| —29,0 | 244,0 | 70,4 | —7,4185 | 0,40867 |
| —28,2 | 244,8 | 69,6 | —6,9697 | 0,41201 |
| —27,6 | 245,4 | 69,0 | —6,6455 | 0,41458 |
| —27,2 | 245,8 | 68,6 | —6,4378 | 0,41632 |
| —27,0 | 246,0 | 68,4 | —6,3425 | 0,41720 |
| —26,8 | 246,2 | 68,2 | —6,2451 | 0,41809 |
| —26,4 | 246,6 | 67,8 | —6,0450 | 0,41989 |
| —25,8 | 247,2 | 67,2 | —5,7668 | 0,42259 |
| —25,2 | 247,8 | 66,6 | —5,5066 | 0,42536 |
| —24,6 | 248,4 | 66,0 | —5,1939 | 0,42819 |

к стеклообразованию. Но подробное обсуждение целесообразно предпринять после проведения аналогичных измерений с другими веществами на границе застекловывания.

## ВЫВОДЫ

1. Анализ результатов измерений линейной скорости роста салола в зависимости от температуры в области стеклообразного состояния показывает, что температурный ход кривой линейной скорости роста в этой области определяется главным образом подвижностью молекул.

2. Получено значение величины энергии активации при росте кристаллов салола в области температур около —25° С.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступила
15.III.1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Phys. Zs. d. Sowjetun., 1, 498, 1932.
2. А. А. Леонтьева, Журн. физ. химии, 15, 134, 1941.
3. В. И. Данилов и В. И. Малкин, Журн. физ. химии 28, 1835, 1954.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НЕКОТОРЫХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ. III

*В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц*

В настоящем сообщении излагаются результаты определения давления пара фенилуксусного альдегида, метилового эфира антраниловой кислоты, цитронеллола, цикламен-альдегида (п-изопропил-α-метилгидрокоричного альдегида), п-ацетиланизола и тибетолида (пентадеканолида) в интервале температур 10—60° С. Измерения проводились эффузионным методом на приборе, описанном нами ранее [1].

Ни для одного из указанных веществ давления насыщенных паров в интервале интересующих нас температур ранее не измерялись. В литературе приводятся лишь отдельные точки кипения в вакууме, причем в большинстве случаев результаты, полученные разными авторами, сильно расходятся. Два вещества — метиловый эфир антраниловой кислоты и цитронеллол — представлены в таблицах Стэлла [2] и Рехенберга [3], однако экстраполяция в сторону низких температур дает очень большое расхождение между данными этих авторов.

Известные из литературы точки кипения исследуемых веществ приведены в табл. 1.

Методика проведения измерений ничем не отличалась от описанной ранее [1, 18]. Для измерений были использованы сосуды-испарители

Таблица 1

| Наименование вещества | Т. кип. (давление мм рт. ст.) |
|---|---|
| Фенилуксусный альдегид | 88°/18; 80°/11 [4]; 85°/10 [13] |
| Метиловый эфир антраниловой кислоты | 124—125°/9 [4]; 132°/14 [5]; 135,5°/15; 126,2—126,8°/12 [6]; 96—97°/2 [7]; 129—131°/13 [8] |
| Цитронеллол | |
| а) *l*-форма | 103—104°/10; 113—114°/15 [4]; 108—109°/10 [6]; 114—115°/12 [9]; 109°/7 [10] |
| б) *d*-форма | 119—121°/20; 117—118°/17; 109°/7; 103°/5 [4]; 158,6°/100; 122,2°/20; 109,2°/10 [3] |
| в) Лимоненная форма (из цитронеллаля) | 117—118°/17; 110,5—111,5°/10 [5] |
| г) Терпиноленная форма (из розового масла) | 113—114°/15; 107—108°/12 [5] |
| Цикламен-альдегид | 141—142°/10 [11]; 108—108,5°/2 [12]; 115°/5 [13] |
| Параацетиланизол | 158°/36; 138°/11; 136°/10 [4]; 138—139°/15 [6]; 152—154°/26; 139°/15 [9] |
| Тибетолид | 176°/15 [10]; 175°/14 [9]; 111—112°/0,06 [14]; 122°/0,1 [15]; 137°/2 [16]; 102—103°/0,03 [17] |

с отверстиями площадью: $A_1 = 0{,}969 \cdot 10^{-4}$ см²; $A_2 = 3{,}49 \cdot 10^{-4}$ см²; $A_3 = 30{,}06 \cdot 10^{-4}$ см²; $A_4 = 31{,}71 \cdot 10^{-4}$ см²; $A_5 = 31{,}87 \cdot 10^{-4}$ см²; $A_6 = 85{,}33 \cdot 10^{-4}$ см². Коэффициенты Клаузинга составляли, соответственно, $K_1 = 0{,}715$; $K_2 = 0{,}647$; $K_{3-5} = 0{,}92$; $K_6 = 0{,}96$.

## ОЧИСТКА ИССЛЕДУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Фенилуксусный альдегид (парфюмерный) был очищен трехкратной вакуумректификацией при остаточном давлении ~ 1 мм рт. ст. на колонке (7—8 теоретических тарелок) и имел $n_D^{20}$ 1,5252; $d_4^{15}$ 1,0343; содержание альдегида (определенное оксимированием) 99,6%.

По литературным данным: $n_D^{19,6}$ 1,5255; $d_4^{19,6}$ 1,0272 [9]; $n_D^{20}$ 1,5319; $d_4^{20}$ 1,052 [10].

Для определения давления пара каждый раз брались свежеразогнанные образцы продукта.

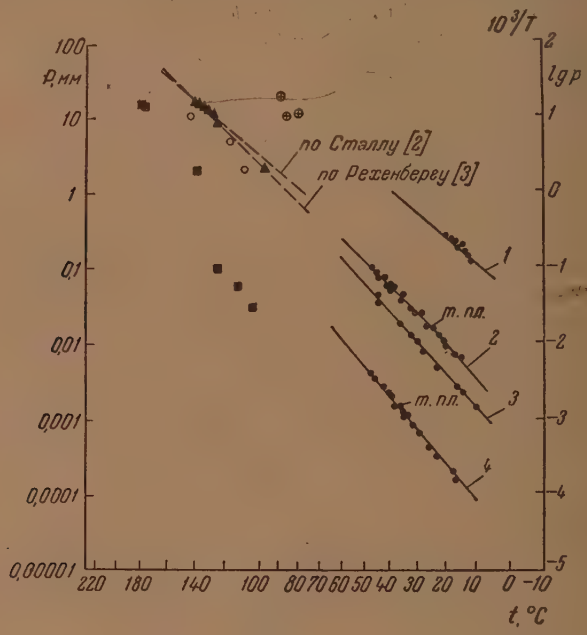



Рис. 1. 1 — фенилуксусный альдегид; ⊕ — литературные данные; 2 — метиловый эфир антраниловой кислоты; ▲ — литературные данные; 3 — цикламен-альдегид; ○ — литературные данные; 4 — тибетолид; ■ — литературные данные

Метиловый эфир антраниловой кислоты (парфюмерный) был очищен перегонкой в вакууме и последующим многократным расплавлением — вымораживанием с отбором узких фракций. Полученный бесцветный продукт имел т. пл. 25—25,5° С*; содержание эфира 99,8%.

По литературным данным: т. пл. 24—25° С [19]; т. пл. 25,5° С [3]; т. пл. 24—25° С [20].

Цитронеллол (парфюмерный), получаемый гидрированием цитраля, содержит примеси альдегидов, гераниола и диметилоктанола. Поскольку вакуумректификацией очистить цитронеллол не удается, был принят способ очистки через получение борного эфира, его последующее разложение и ректификацию полученного цитронеллола.

Смесь 200 г парфюмерного цитронеллола, 24 г борной кислоты и 150 мл толуола кипятилась в колбе с насадкой Дина — Старка до прекращения выделения воды. От полученного раствора отгонялся толуол, а затем, при остаточном давлении 3—4 мм, часть, не вступившая в реакцию. Остаток разлагался при перегонке с водяным паром. При этом отбирались три примерно равные фракции. Вторая фракция

* Все т. пл. определялись в капилляре. Введена поправка на выступающий столбик термометра.

после сушки сульфатом дважды ректифицировалась в вакууме (остаточное давление 1 мм рт. ст.) на колонке (7—8 ТТ). Полученный оптически недеятельный продукт содержал 99,0—100% цитронеллола, имел бромное число 102,0—102,5 (теоретически вычисленное 102,1); $n_D^{20}$ 1,4550; $d_4^{20}$ 0,8653.

Литературные константы: *l*-цитронеллол из розового масла $d_4^{20}$ 0,8612; $n_D^{20}$ 1,4578 [5]; *d*-цитронеллол из *d*-цитронеллаля $d_4^{17,5}$ 0,8565; $n_D^{20}$ 1,4566 [5].

п-Ацетиланизол (парфюмерный) был очищен многократной перекристаллизацией из спирта, а затем из эфира. Т. пл. полученного продукта 38—38,5° С.

По литературным данным т. пл. 38—39° С [6, 10]; т. пл. 37° С [5, 9].

Цикламен-альдегид. Парфюмерный цикламен-альдегид, содержащий 80—85% альдегида, был переведен в бисульфитное соединение: 100 г цикламен-альдегида, 100 г бензола, 200 г раствора технического бисульфита натрия нагревались при перемешивании ($t = 60°$ С) в течение 6 час.; полученный осадок тщательно

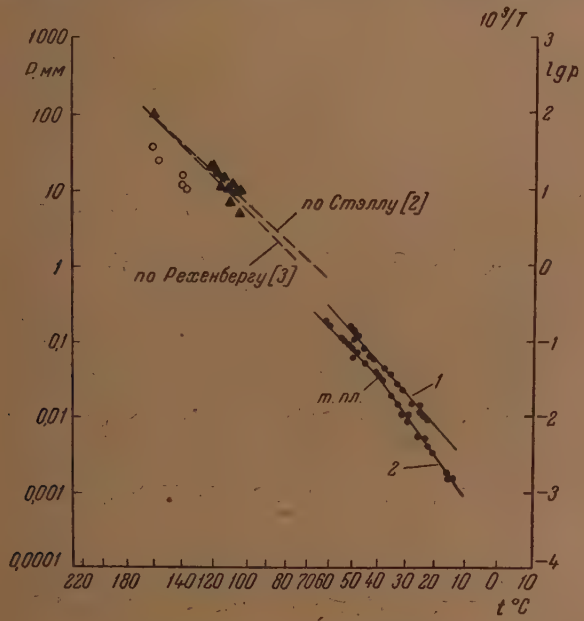



Рис. 2. *1* — цитронеллол; ▲ — литературные данные; *2* — п-ацетиланизол; ○ — литературные данные

промывался бензолом и отсасывался. Разложение проводилось в присутствии избытка соды при отгонке продукта с водяным паром. Полученный продукт после вакуум-ректификации при остаточном давлении ~ 1 мм рт. ст. на колонке (7—8 ТТ) при флегмовом числе ~ 5, содержал 98,6% цикламен-альдегида (определено методом оксимирования) и имел $d_4^{20}$ 0,9459; $n_D^{20}$ 1,5042.

По литературным данным $n_D^{20}$ 1,5054; $d_{15}$ 0,9605 [11]; $d_4^{20}$ 0,9502; $n_D^{20}$ 1,50684 [12].

Тибетолид (парфюмерный) был очищен многократной перекристаллизацией из 70%-ного спирта. Полученный продукт плавился в одной точке при 37,0° С.

По литературным данным: т. пл. 32—36° С [15]; т. пл. 37—37,5° С [16].

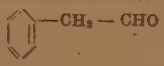
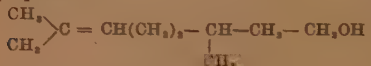
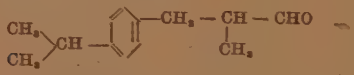
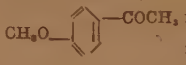
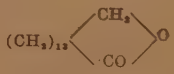
Полученные экспериментально величины давлений насыщенного пара всех изученных веществ представлены на графиках:

1) Фенилуксусный альдегид — рис. 1(*1*), от 11,8 до 19,0° С.
2) Метиловый эфир антраниловой кислоты — рис. 1(*2*), от 14,8 до 46,0° С.
3) Цитронеллол — рис. 2(*1*), от 22,3 до 49,4° С.
4) Цикламен-альдегид — рис. 1(*3*), от 9,8 до 44,8° С.
5) п-Ацетиланизол — рис. 2(*2*), от 13,6 до 60,3° С.
6) Тибетолид — рис. 1(*4*), от 16,5 до 46,8° С.

На этих же рисунках нанесены экстраполированные прямые $\lg p - 1/T$ для метилового эфира антраниловой кислоты (рис. 1) и цитронеллола (рис. 2) по данным Стэлла [2] и Рехенберга [3], а также литературные данные, приведенные в табл. 1.

Как и в предыдущих сообщениях [1;18], для всех изученных веществ были вычислены (табл. 2) константы уравнения $\lg p = -(A/T) + B$ и рассчитаны величины молярной скрытой теплоты испарения (сублимации) $\Delta Q = 4{,}575 \cdot A$ кал/г-моль. При вычислении постоянных $A$ и $B$ для фенилуксусного альдегида и метилового эфира антраниловой кислоты (жидкого) были учтены известные из литературы т. кип., соответственно, 80°/11 и 96,5°/2 мм.

Таблица 2

| Вещество | Мол. вес | A | B | ΔQ ккал/г-моль |
|---|---|---|---|---|
| Фенилуксусный альдегид  | 120,14 | 2846 | 9,138 | 13,0 |
| Метиловый эфир антраниловой кислоты крист. | 151,16 | 4094 | 11,988 | 18,7 |
| жидк. | | 3252 | 9,160 | 14,9 |
| Цитронеллол  | 156,26 | 3447 | 9,757 | 15,8 |
| Цикламен-альдегид  | 190,27 | 3794 | 10,549 | 17,3 |
| п-Ацетиланизол  крист. | 150,17 | 4892 | 14,217 | 22,4 |
| жидк. | | 3474 | 9,693 | 15,9 |
| Тибетолид  крист. | 240,37 | 4245 | 10,890 | 19,4 |
| жидк. | | 3878 | 9,730 | 17,7 |

В табл. 3 представлены величины давления насыщенного пара душистых веществ при температурах 15—60°, вычисленные по результатам наших измерений, приведенных в настоящем и предыдущих сообщениях [1, 18].

## ВЫВОДЫ

1. Эффузионным методом измерены давления насыщенного пара фенилуксусного альдегида, метилового эфира антраниловой кислоты, цитронеллола, цикламен-альдегида, п-ацетиланизола и тибетолида в интервале температур 10—60° С.

2. Составлена таблица давлений насыщенного пара 17 душистых веществ в пределах 15—60° С.

Всесоюзный институт
синтетических и натуральных
душистых веществ
Москва

Поступила
16. III. 1954

Таблица 3

**Давление насыщенного пара душистых веществ при 15—16° С**

| Вещество | Т. пл., °С | Т. кип. при 760 мм | Давление пара в микронах рт. ст. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 15° | 20° | 25° | 30° | 35° | 40° | 45° | 50° | 55° | 60° |
| Мускус-кетон | 137,1 | — | 0,0005 | 0,0010 | 0,0021 | 0,0043 | 0,0087 | 0,017 | 0,033 | 0,061 | 0,11 | 0,20 |
| Мускус амбровый | 85,1 | — | 0,0063 | 0,013 | 0,027 | 0,053 | 0,102 | 0,19 | 01,36 | 0,66 | 1,18 | 2,1 |
| Ванилаль | 78,0 | — | 0,037 | 0,077 | 0,155 | 0,31 | 0,58 | 1,10 | 2,0 | 3,7 | 6,5 | 11,4 |
| Ванилин | 82,8 | 285 | 0,063 | 0,119 | 0,22 | 0,40 | 0,70 | 1,21 | 2,1 | 3,5 | 5,7 | 9,3 |
| Тибетолид | 37,0 | — | 0,145 | 0,26 | 0,45 | 0,78 | 1,31 | 2,1 | 3,5 | 5,4 | 8,2 | 12,3 |
| Кумарин | 69,9 | 301,7 | 0,23 | 0,43 | 0,78 | 1,39 | 2,4 | 4,2 | 7,0 | 11,7 | 19,1 | 31 |
| Коричный спирт | 34,7 | 257,5 | 0,51 | 1,12 | 2,4 | 4,9 | 10,6 | 17,4 | 28 | 45 | 71 | 110 |
| Гелиотропин | 37,1 | 264,5 | 1,49 | 2,8 | 5,3 | 9,7 | 17,4 | 31 | 48 | 70 | 102 | 147 |
| п-Ацетиланизол | 38,5 | 258 | 1,75 | 3,4 | 6,5 | 12,1 | 22 | 40 | 60 | 88 | 128 | 187 |
| Цикламен-альдегид | — | 270 | 2,4 | 4,1 | 6,7 | 10,9 | 17,3 | 27 | 42 | 65 | 97 | 142 |
| Индол | 53,1 | 253 | 4,1 | 7,0 | 11,8 | 19,4 | 31 | 50 | 79 | 122 | 0,17* | 0,23* |
| Метиловый эфир антраниловой кислоты | 25,0 | 255 | 6,1 | 10,6 | 18,0 | 27 | 41 | 60 | 87 | 125 | 0,18 | 0,25 |
| Цитронеллол | — | 224,4 | 5,3 | 8,9 | 15,1 | 24 | 38 | 60 | 93 | 141 | 0,21 | 0,32 |
| α-Терпинеол | 35,0 | 217,5 | 13,2 | 23 | 41 | 69 | 116 | 150* | 0,22* | 0,31* | 0,45* | 0,6* |
| Фенилэтиловый спирт | — | 222 | 21 | 33 | 54 | 85 | 131 | 0,20 | 0,30 | 0,45 | 0,67 | 0,97 |
| Бензилацетат** | — | 215,5 | 52 | 80 | 121 | 181 | 0,27 | 0,39 | 0,56 | 0,80 | 1,12 | 1,57 |
| Фенилуксусный альдегид | — | 185 | 183 | 0,27 | 0,39 | 0,56 | 0,80 | 1,12 | 1,56 | 2,2 | 2,9 | 4,0 |
| | | | | Давление пара в мм рт. ст. | | | | | | | | |

* Приближенные данные.

** Данные по давлению паров бензилацетата нуждаются в дополнительном уточнении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 27, 1032, 1953.
2. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, М., 1949.
3. C. Rechenberg, Einfache u. fraktionierte Destillation, Schimmel, 1923.
4. E. Guenther, The Essential Oil, II, N. Y., 1949.
5. E. Gildemeister, Die ätherische Öle, Leipzig, 1928.
6. Словарь органических соединений, ИИЛ, 1949.
7. W. J. Swirbely и др., Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 507, 1949.
8. Y. R. Naves, Perf. France, 12, 64, 1934.
9. T. F. West, H. J. Strausz, D. Barton, Synthetics Perfume, their Chemistry and Preparation, London, 1949.
10. P. Z. Bedoukian, Perfumerie Synthetics and Isolates, N. Y., 1951.
11. В. Н. Елисеева, Диссертация, ВНИИСНДВ, 1947.
12. G. R. Naves, C. R., 224, 1830, 1947.
13. В. Н. Белов, Т. А. Дильман, Н. Г. Крохин, Л. Н. Петрова и Н. И. Скворцова, Химия и технология душистых веществ, Гизлегпищепром, М., 1953.
14. M. Stoll, A. Rouve, Helv. Chim. Acta, 17, 1289, 1934.
15. M. Stoll, Helv. Chim. Acta, 30, 1393, 1947.
16. H. Hunsdiecker, H. Erlbach, Ber., 80, 129, 1947.
17. M. Stoll, P. Bolle, Helv. Chim. Acta, 31, 98, 1948.
18. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 28, 810, 1954.
19. Л. Н. Петрова и О. В. Шварц, Анализ синтетических душистых веществ, Пищепромиздат, М., 1941.
20. H. Wahlbaum, Journ. pract. Chem., 59, 352, 1899.

# ЭЛЕКТРОВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ОКИСЛЕННОЙ СТАЛИ

## 1. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

*А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова*

Механизм электровосстановления кислорода зависит от химического состава и физико-химических свойств электролита и материала электрода. Большинство работ по изучению кинетических закономерностей этого процесса было проведено на металлических электродах с чистой или зачищенной поверхностью (библиографию см. [1]).

Для учения о коррозии металлов интересно нахождение кинетических закономерностей протекания процесса на окисленном металле. Н. Д. Томашов приводит ряд сведений по электровосстановлению кислорода на заржавленной и оксидированной стали [2]. Наши опыты с заржавленной сталью подтвердили эффективность кислородного катода с этим видом катодного материала [3].

### МЕТОДИКА

Для опытов была выбрана окисленная сталь в водном растворе щелочи, катодное восстановление которой было изучено нами ранее [4].

Основным методом исследования было снятие катодных поляризационных кривых компенсационным способом при постоянной и переменной плотности тока $I_D$. При сравнительно небольших величинах плотности тока, примененных нами (до 7 mA/см²), скорость и точность замеров э. д. с. были достаточными (до 5—6 замеров в минуту и до $\pm$ 1 mV на пологих участках кривых и до $\pm$ 5—10 mV при быстром изменении э. д. с.).

Электроды — штампованные из листовой стали (C 0,06 ÷ 0,12%; Si 0,01 ÷ 0,03%) размером 50 × 20 × 0,4 мм с выступом для ввода в держатель. В стеклянном держателе образцы надежно фиксировались. Электроды были покрыты различными окисными слоями: 1) первоначально бывшей на стали технологической окалиной, тщательно обезжиренной; 2) низкотемпературной окалиной, полученной прокаливанием протравленных образцов при 450° С; 3) окисным слоем, полученным щелочным оксидированием протравленных образцов: 4) ржавчиной от переменного погружения в водопроводную воду. Контрольные электроды — свежетравленая сталь, очищенная от окалины травлением в кислоте и повторно протравленная за $^1/_4$ мин. до погружения в электролит.

Электролит — 8% водный KOH химически чистый (1,5 $N$, pH = 14,2 при 25°), насыщавшийся воздухом или кислородом под давлением 1 атм. Применялся также коррозионный электролит Н. Д. Томашова (0,5 $M$ NaCl; 0,005 $M$ $NaHCO_3$; 0, 005 $M$ $Na_2CO_3$; pH = 9,2) [2].

Электролитическая ячейка — герметическая с пришлифованной пробкой, несущей вводы и мешалку.

Поляризующий ток — или постоянной силы ($I_D$ = 0,01—3 mA/см² видимой поверхности электрода), или переменной силы (плотности). В последнем случае $I_D$ в ходе опыта изменяли каждые 2 мин. на стандартные величины и замеряли э. д. с. окончательно в конце каждой «площадки» — выдержки при постоянной $I_D$. Интервал $I_D$ был от $5 \cdot 10^{-4}$ до 7 mA/см².

Сравнительный электрод — окисно-ртутный с тем же электролитом, что и в ячейке. Температура в основных опытах — 25 $\pm$ 0,01° С.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Сталь, покрытая технологической окалиной. Опыты поляризации при постоянной плотности тока подтвердили мнение Н. Д. Томашова об эффективности кислородного катода на окисленной

стали и отчетливо показали потенциалопределяющую роль электровосстановления кислорода при относительно слабом поляризующем токе и обильном снабжении электрода кислородом (при сильной аэрации). На рис. 1 ясно видны кислородные задержки кривых заряжения при $I_D < I_{D\ пред}$ (кривые *2*, *4*, *6*). При несоблюдении указанных выше условий (при $I_D \geqslant I_{D\ пред}$) кривые заряжения поднимались в более отрицательную область, где потенциал электрода ($\varepsilon$) определялся в основном электровосстановлением окислов железа ($\varepsilon < -0{,}80$ V — везде относительно нормально водородного электрода), а в дальнейшем — электровосстановлением воды с выделением водорода ($\varepsilon < -0{,}92$ V).

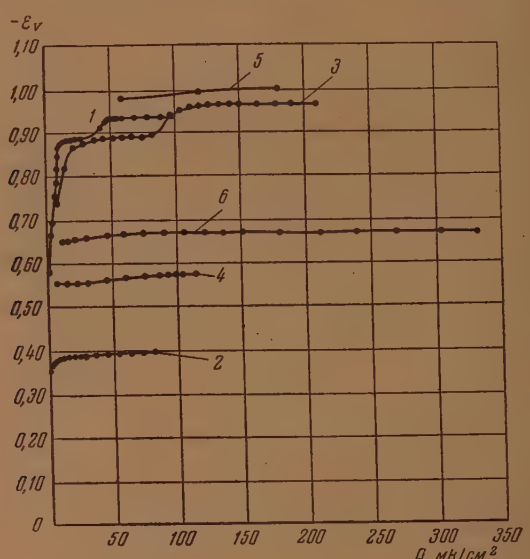



Рис. 1. Кривые заряжения стали, покрытой технологической окалиной, при разных условиях аэрации. Электролит КОН 8%, 25°. *1* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный воздухом, $I_D$ — 0,03 mA / см²; *2* — электролит, перемешиваемый, насыщенный воздухом, $I_D = 0{,}03$ mA / см²; *3* — то же, $I_D = 0{,}25$ mA / см²; *4* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный кислородом, $I_D = 0{,}25$ mA / см²; *5* — то же, $I_D = 1{,}0$ mA / см²; *6* — электролит, перемешиваемый, насыщенный кислородом, $I_D = 1{,}0$ mA / см²

Полулогарифмические кривые ($\varepsilon - \lg I_D$) при $I_D$, растущей в опыте, приведены для разной аэрации электродов на рис. 2.

Рис. 2 показывает закономерный сдвиг начальных потенциалов электродов в положительную область, а всей кривой — в область бо́льших $I_D$ при усилении аэрации, а также рост предельного тока диффузии ($I_{D\ пред}$).

Повышение температуры с 25 до 45° мало изменило характер кривых, но сдвинуло кривые $\varepsilon - \lg I_D$ на диаграммах вниз и вправо.

Иначе шли кривые в случае электролита Н. Д. Томашова (рис. 3). При малых $I_D$ на ход кривых сильно влияло «саморастворение электрода» — электрохимическая коррозия. Образцы при малых $I_D$ всегда сильно ржавели — тем сильнее, чем лучше была аэрация электрода.

Сталь покрытая низкотемпературной окалиной. На рис. 4 видны кислородные задержки кривых заряжения *2*, *4*, *6* при сильной аэрации. Полулогарифмические кривые приведены на рис. 5

Общие закономерности поведения кислородного электрода — те же, что и в первом случае.

Сталь оксидированная. При оксидировании в NaOH и $NaNO_3$ [5] получились толстые, рыхлые слои, поведение которых приближалось к катодному поведению заржавленной стали. Более тонкие, плотные окисные слои образовывались в NaOH + $NaNO_2$ [6].

На кривых заряжения также наблюдались горизонтальные кислородные задержки в том же интервале значений потенциалов, что и в пре-

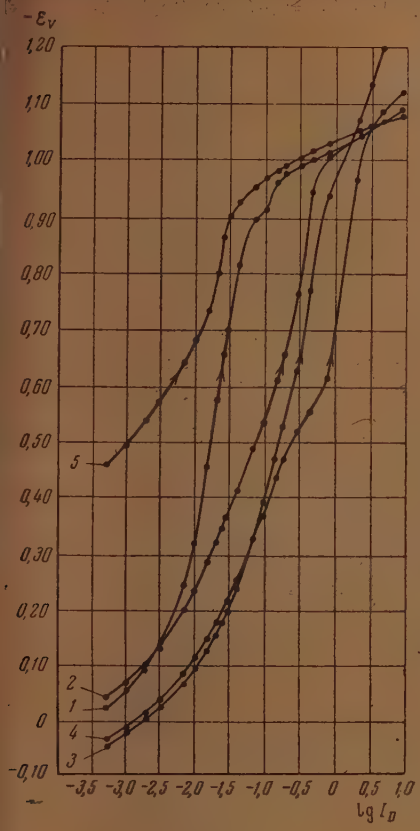



Рис. 2

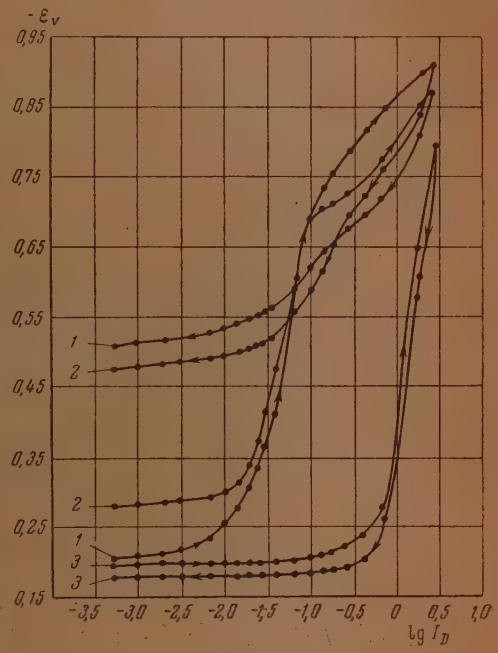



Рис. 3

Рис. 2. Поляризационные кривые для стали, покрытой технологической окалиной. при растущей плотности тока в разных условиях аэрации. Электролит КОН 8%, 25°, *1* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный воздухом; *2* — электролит, перемешиваемый, насыщенный воздухом; *3* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный кислородом; *4* — электролит, перемешиваемый, насыщенный кислородом; *5* — электролит, неперемешиваемый, обескислороженный водородом

Рис. 3. Поляризационные кривые для стали, покрытой технологической окалиной, при растущей и падающей плотности тока в разных условиях аэрации. Электролит Н. Д. Томашова (pH ≈ 9,2), 25°. *1* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный воздухом; *2* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный кислородом; *3* — электролит, перемешиваемый, насыщенный кислородом

дыдущих случаях. Полулогарифмические кривые для случая плотного, тонкого слоя см. на рис. 6 — КОН и рис. 7 — электролит Н. Д. Томашова.

Сталь заржавленная. Кривые заряжения при относительно высоких $I_D$ (0,1 — 1 mA / см²) и некоторые кривые $\varepsilon$ — lg $I_D$ были получены нами ранее [3].

На рис. 8 ясно видны прямолинейный участок электрохимической поляризации кислородного электрода (от — 0,25 до — 0,80 V) и перегиб при $I_{D\ пред}$. Повышение давления кислорода с $^1/_5$ до 1 атм и введение перемешивания почти не сказались на кривой. То же можно сказать и

про обескислорожение в струе азота [3]. Повидимому, обескислородить рыхлый слой ржавчины не удавалось.

Сталь свежетравленая. Контрольный объект для выявления роли окисных слоев. На кривых заряжения наблюдались отчетливые горизонтали кислородных задержек. Полулогарифмические кривые на рис. 9 — КОН и на рис. 10 — электролит Н. Д. Томашова.

Начальные значения потенциала стали при отсутствии поляризации внешним током лежали в широком диапазоне от — 0,7 до + 0,1 V. Наличие окисной пленки или ее образование при аэрации, возникновение кислородного электрода облагораживают потенциал железного электрода в щелочи [7].

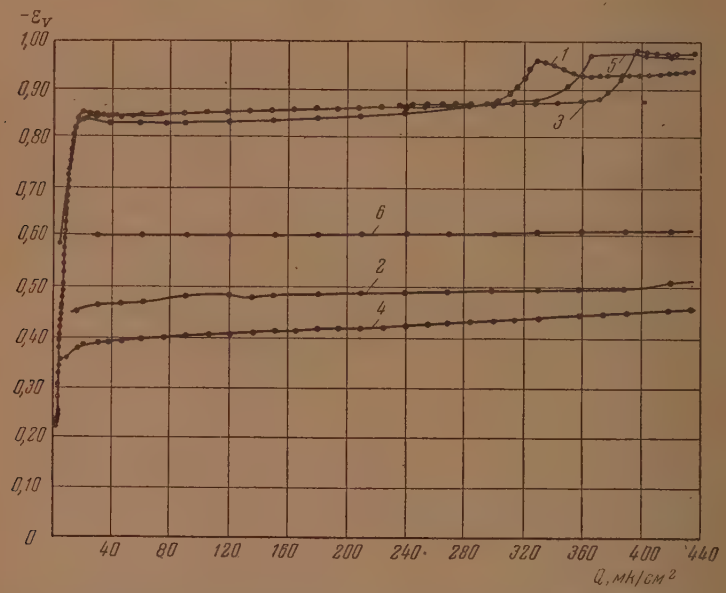



Рис. 4. Кривые заряжения стали, покрытой низкотемпературной окалиной, при разных условиях аэрации. Электролит КОН 8%, 25°. *1* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный воздухом, $I_D = 0{,}017$ mA / см²; *2* — электролит, перемешиваемый, насыщенный воздухом, $I_D = 0{,}017$ mA / см²; *3* — то же, $I_D = 0{,}25$ mA / см²; *4* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный кислородом, $I_D = 0{,}25$ mA / см²; *5* — то же, $I_D = 0{,}50$ mA / см²; *6* — электролит перемешиваемый, насыщенный кислородом $I_D = 0{,}50$ mA / см²

Приведем усредненные значения ε стали, покрытой технологической окалиной, в ряду усиления аэрации [от неперемешиваемого обескислороженного электролита через промежуточные степени аэрации (см. таблицы) до перемешиваемого электролита, насыщенного кислородом при 1 атм]: — 0,3; — 0,15; + 0,0; + 0,0; + 0,1; + 0,1 V.

Отрицательность потенциала стали уменьшалась во времени при воздействии электролита сначала быстро, затем замедленно. Иногда наблюдались воспроизводимые изломы кривых ε—τ (кривые *1*, *2* рис. 11) и небольшие минимумы и максимумы. Общая причина облагораживания потенциала во времени заключается в коррозии стали, идущей в сильно щелочной среде с анодным ограничением, и в установлении потенциала кислородного электрода. При барботаже водорода предельное значение потенциала было более отрицательным, чем при аэрации электрода (полная очистка водорода от кислорода не достигалась). Своеобразное поведение электрода

в электролите Н. Д. Томашова (кривая *11*, рис. 11) соответствует поведению его в том же электролите при очень малых величинах $I_D$ поляризующего тока (рис. 7, кривая *2*).

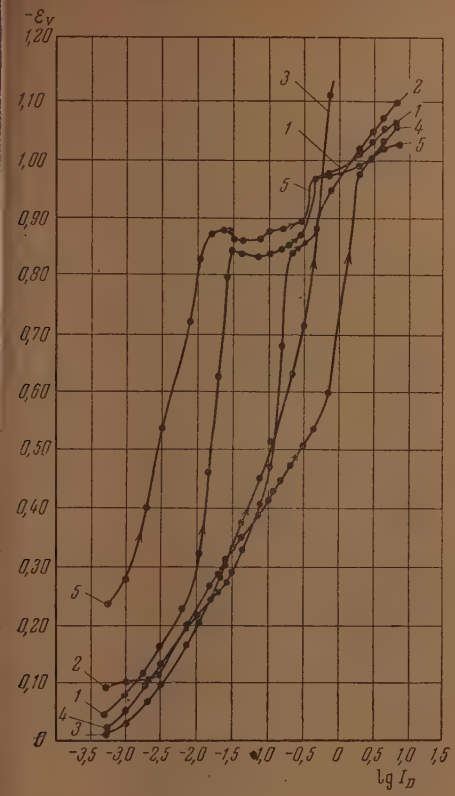



Рис. 5

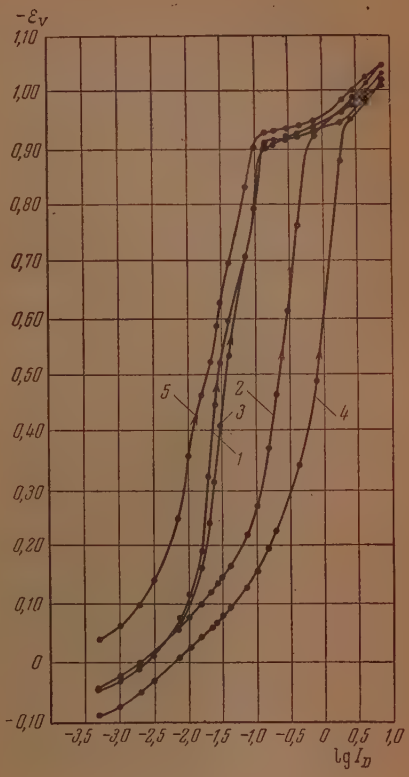



Рис. 6

Рис. 5. Поляризационные кривые для стали, покрытой низкотемпературной окалиной, при растущей плотности тока в разных условиях аэрации. Электролит КОН 8%, 25°. *1* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный воздухом; *2* — электролит, перемешиваемый, насыщенный воздухом; *3* - электролит, неперемешиваемый, насыщенный кислородом; *4* – электролит, перемешиваемый, насыщенный кислородом; *5* — электролит, неперемешиваемый, обескислороженный водородом

Рис. 6. Поляризационные кривые для оксидированной стали при растущей плотности тока в разных условиях аэрации. Электролит КОН 8%, 25°. *1* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный воздухом; *2* — электролит, перемешиваемый, насыщенный воздухом; *3* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный кислородом; *4* — электролит, перемешиваемый, насыщенный кислородом; *5* — электролит, неперемешиваемый, обескислороженный водородом

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим полученные результаты с целью выяснения влияния материала кислородного электрода на кинетику процесса.

Для всех вариантов опытов с постоянной и переменной $I_D$ были определены величины предельного диффузионного тока ($I_{D\,пред}$). В неперемешиваемом обескислороженном электролите $I_{D\,пред}$ составляет немногие тысячные mA/см²; в неперемешиваемом, насыщенном воздухом 1—2 сотые; в перемешиваемом, насыщенном воздухом 1—2 десятые; в неперемешиваемом, насыщенном кислородом — сотые и десятые (малая вос-

производимость); в перемешиваемом, насыщенном кислородом электролите 0,7—1,1 mA/см² (кроме заржавленной стали). Чем слабее аэрация, тем труднее определение $I_{D\ пред}$ по перегибу полулогарифмической кривой и важнее для этого опыты при постоянной плотности тока.

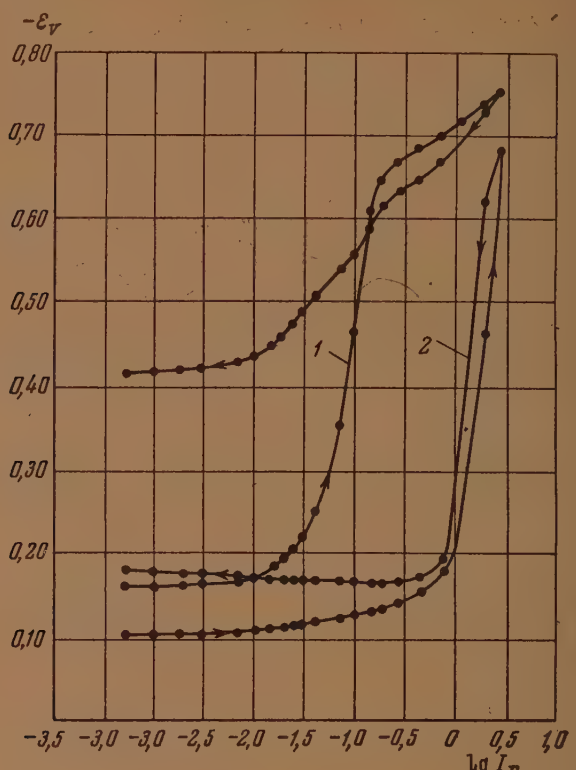



Рис. 7. Поляризационные кривые для оксидированной стали при растущей и падающей плотности тока в разных условиях аэрации. Электролит Н. Д. Томашова (pH ≈ 9,2), 25°. *1* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный кислородом; *2* — электролит, перемешиваемый, насыщенный кислородом

В согласии с теорией концентрационной поляризации величины $I_{D\ пред}$ росли с усилением аэрации, но не были одинаковыми для разных видов поверхности стали. Повидимому, сказывался макрорельеф поверхности — различия в первую очередь в величине истинной поверхности электродов. Резко выделялась в этом отношении заржавленная сталь с ее рыхлым окисным слоем: $I_{D\ пред} \approx 6$ mA/см² при весьма различной аэрации (рис. 8). Влияние окисных слоев на поляризацию электродов при изобилии кислорода видно из рис. 12. Переходы от 25 к 45° и от КОН 8% к электролиту Н. Д. Томашова почти не изменили величины $I_{D\ пред}$, особенно при обилии кислорода.

Потенциал кислородного электрода зависит от электрохимической и концентрационной поляризации — от процессов, могущих идти раздельно и совместно. При первом из них соблюдается полулогарифмическое уравнение Тафеля. На наших графиках для КОН 8% видны более или менее прямолинейные участки кривых $\varepsilon - \lg I_D$, обычно прилегающие к

перегибу при $I_{D\,пред}$ и более ясно выраженные при сильной аэрации.

При помощи этих участков были определены значения постоянных $a$ и $b$ формулы Тафеля (табл. 1). Значения $a$ равны $a' + 3b$, где $a'$ — пере-

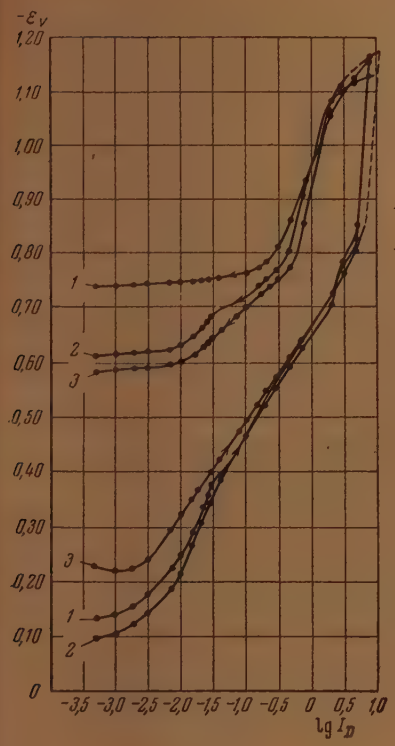



Рис. 8

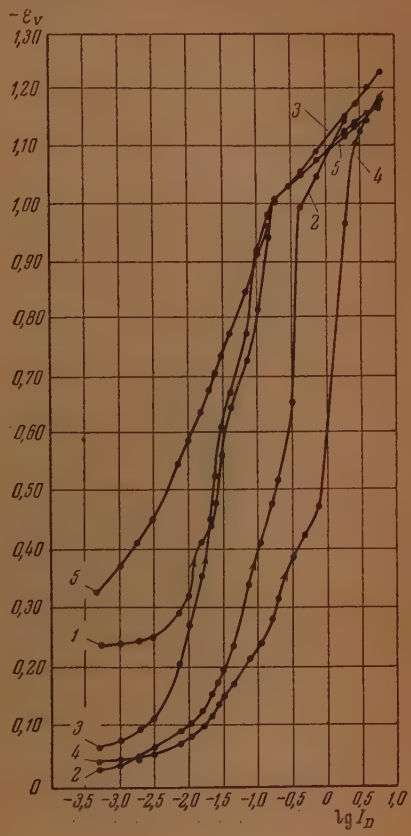



Рис. 9

Рис. 8. Поляризационные кривые для заржавленной стали при растущей и падающей плотности тока в разных условиях аэрации. Электролит КОН 8%, 25°. *1* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный воздухом; *2* — электролит, перемешиваемый, насыщенный кислородом; *3* — то же другая ржавчина

Рис. 9. Поляризационные кривые для свежетравленой стали при растущей плотности тока в разных условиях аэрации. Электролит КОН 8%, 25°. *1* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный воздухом; *2* — электролит, перемешиваемый, насыщенный воздухом; *3* — электролит, неперемешиваемый, насыщенный кислородом; *4* — электролит, перемешиваемый, насыщенный кислородом; *5* — электролит, неперемешиваемый, обескислороженный водородом

напряжение ионизации (электровосстановления) кислорода при $I_D = 1$ mA / см² (табл. 2). Значения $a'$ и $b$ определены графически. Значения равновесного потенциала для суммарного процесса электровосстановления кислорода $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ приняты округленно равными $+0{,}4$ V (для КОН 8%) и $+0{,}7$ V (для электролита Н. Д. Томашова) $\varepsilon^0 = 0{,}401$ V при 25° (Лэтимер).

Величина $a'$. Как видно из табл. 2, числовые значения постоянной $a'$ сравнительно мало отличаются для разных, изученных нами видов поверхности стали. Повидимому, величины константы скорости иониза-

Таблица 1

**Величина постоянных формулы Тафеля (в вольтах) для суммарной реакции электровосстановления кислорода $\eta = a + b \lg I_D$. Электролит КОН 8%. Температура 25°**

| Электролит | a | | | | | b | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Сталь | | | | | | | | | |
| | покрытая окалиной | | оксидированная | заржавленная | свежетравленая | покрытая окалиной | | оксидированная | заржавленная | свежетравленая |
| | технологической | низкотемпературной | | | | технологической | низкотемпературной | | | |
| Насыщенный воздухом, неперемешиваемый | 2,4 | 1,6 | 2,3 | 1,6 | 1,4 | 0,36 | 0,21 | 0,38 | 0,19 | 0,14 |
| Насыщенный воздухом, перемешиваемый | 2,1 | 1,4 | 2,3 | — | 2,3 | 0,30 | 0,17 | 0,40 | — | 0,40 |
| Насыщенный кислородом, неперемешиваемый | 2,6 | 2,2 | 2,1 | — | 2,0 | 0,44 | 0,34 | 0,30 | — | 0,30 |
| Насыщенный кислородом, перемешиваемый | 1,8 | 1,6 | 1,8 | 1,6 | 1,6 | 0,28 | 0,19 | 0,30 | 0,19 | 0,22 |

**Таблица 2**

**Величина перенапряжения суммарной реакции электровосстановления кислорода $a'$ при $I_D = 1$ mA см$^2$ (в вольтах). Электролит КОН 8%. Температура 25°**

| Электролит | Сталь | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | покрытая окалиной | | оксидированная | заржавленная | свежетравленая |
| | технологической | низкотемпературной | | | |
| Насыщенный воздухом, неперемешиваемый | 1,3 | 1,0 | 1,2 | 1,0 | 1,0 |
| Насыщенный воздухом, перемешиваемый | 1,2 | 0,9 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| Насыщенный кислородом, неперемешиваемый | 1,3 | 1,2 | 1,2 | — | 1,1 |
| Насыщенный кислородом, перемешиваемый | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 1,0 | 0,9 |

ции кислорода в этих условиях близки. Среднее округленное значение $a' \approx 1{,}1$ V для всех видов поверхности стали и всех условий аэрации в растворе КОН. Как и в других изученных случаях, перенапряжение суммарной реакции электровосстановления кислорода велико и на окисленной и неокисленной поверхности стали.

Величины $a'$, определенные ориентировочно для поляризации в электролите Н. Д. Томашова, отличаются от вышеприведенных не более чем на 0,1—0,2 V для стали, покрытой технологической окалиной, оксидированной и свежетравленой. По Н. Д. Томашову величина $a'$ для зачищенного железа равна 1,075 V для оксидированного — 1,18 V при обильном доступе кислорода [2].

Величина $b$. Теоретическое значение $b$, не зависящее от материала электрода и от электролита, для одноэлектронного процесса при $\alpha = 0{,}5$ и при десятичных логарифмах равно 0,12 V (25°).

Полученные нами во всех без исключения опытах с необновляемым электролитом КОН 8% величины $b$ превышали теоретические величины. Они колебались в пределах 0,14—0,44 V при среднем значении 0,30 V (табл. 1). Завышение величины в сходных случаях хорошо известно. О причинах этого для кислородного электрода см. [2], для водородного электрода см. [8].

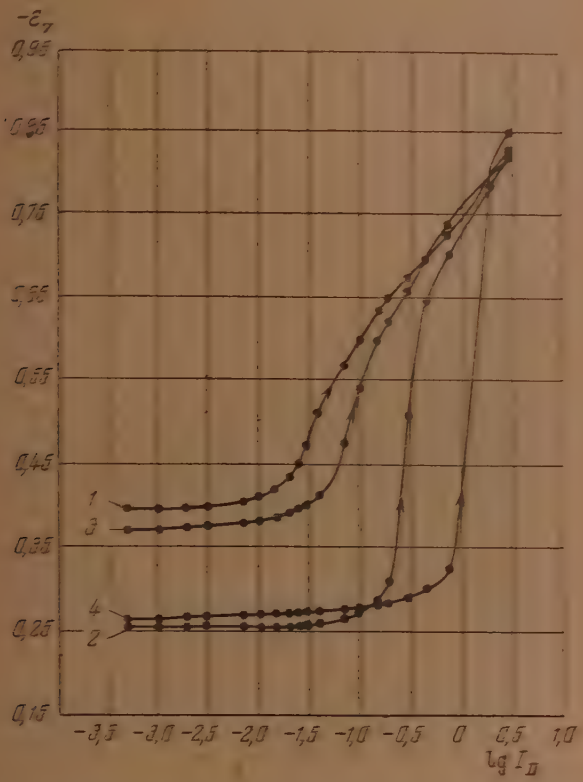



Рис. 19. Поляризационные кривые для свежетравленой стали при катодной плотности тока в разных условиях катодной. Электролит Н. Д. Томашова, 25°. 1 — электролит, неперемешиваемый, насыщенный воздухом; 2 — электролит, перемешиваемый, насыщенный воздухом; 3 — электролит, неперемешиваемый, насыщенный кислородом; 4 — электролит перемешиваемый, насыщенный кислородом

Так как одной из важных причин повышения величины $b$ может в данном случае явиться наложение концентрационной поляризации на электрохимическую (особенно при электродах с изрезанной поверхностью), мы исключали это влияние по Томашову [2]. Исправленное значение

$$b = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\lg \frac{I_{D\ \text{пред}\ 1} - I_D}{I_{D\ \text{пред}\ 2} - I_D}}.$$

Для стали, покрытой технологической окалиной, в КОН 8% при перемешивании вместо 0,28—0,30 V получалось в среднем 0,14 V. В интервале $7 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-2}$ mA/см² значения $b$ колебались в пределах

0,12 — 0,15 V. Для свежетравленой стали исправленное значение $b = 0{,}17 \div 0{,}22$ V.

Таким образом достигается некоторое приближение к теоретической величине коэффициента $b$.

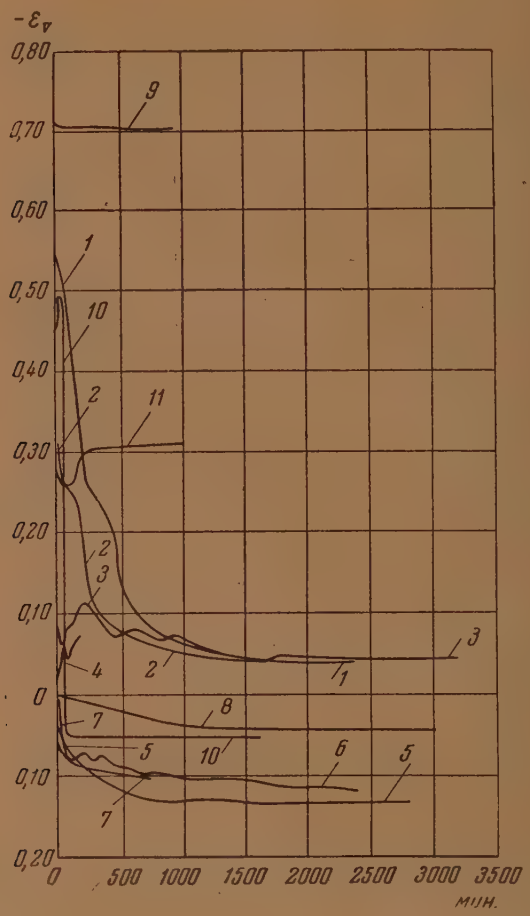



Рис. 11 Изменение потенциала стального электрода во времени *1 — 10* — КОН, 8%, *11* — электролит Н. Д. Томашова, 25°. *1, 2* — сталь, покрытая технологической окалиной, барботаж водорода; *3, 4* — сталь, покрытая низкотемпературной окалиной, барботаж водорода; *5* — то же, барботаж воздуха; *6* — сталь, покрытая технологической окалиной, барботаж воздуха; *7* — то же, барботаж кислорода и перемешивание; *8* — заржавленная сталь в открытом сосуде без перемешивания; *9* — сталь, свежетравленая, барботаж воздуха; *10* — то же, барботаж воздуха и перемешивание; *11* — сталь, оксидированная в электролите Н. Д. Томашова, барботаж кислорода и перемешивание

Сведения о механизме электровосстановления кислорода на окисленной стали будут приведены во втором сообщении.

Часть экспериментов проведена Ж. М. Шершевер и Е. В. Лифановым, которым мы выражаем свою благодарность.

## ВЫВОДЫ

1. Получены катодные поляризационные кривые для стали, покрытой четырьмя видами окисных слоев, а также для стали, свежетравленой в водном КОН 8% и в коррозионном электролите Н. Д. Томашова, при разных условиях аэрации электродов.

2. Прослежено изменение потенциала подобных электродов во времени.

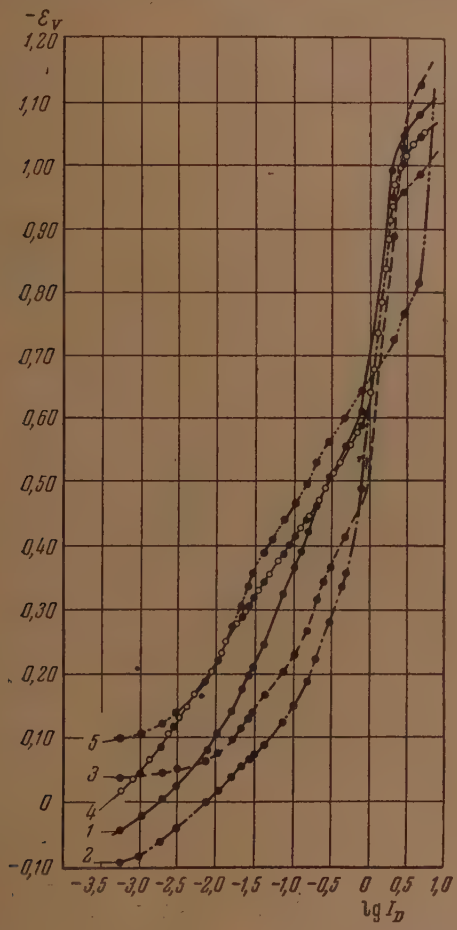



Рис. 12. Влияние окисного слоя на поляризацию стального электрода при растущей плотности тока при избытке кислорода. Электролит КОН 8%, 25°, насыщенный кислородом и перемешиваемый. *1* — сталь, покрытая технологической окалиной; *2* — сталь, оксидированная; *3* — сталь, свежетравленая; *4* — сталь, покрытая низкотемпературной окалиной, *5* — сталь заржавленная

3. Определены интервалы значений потенциала электрода и плотности поляризующего тока, в которых потенциалопределяющим процессом является электровосстановление кислорода.

4. Определены числовые значения перенапряжения суммарного процесса электровосстановления кислорода при 1mA/см² и величины постоянной *a* формулы Тафеля для разных вариантов опытов. Подтверждена значительная величина перенапряжения на подобных электродах.

5. Определены числовые значения постоянной $b$ формулы Тафеля при плотностях тока, приближающихся к величине предельной плотности диффузионного тока. Эти значения исправлены с учетом концентрационной поляризации.

Днепропетровский
металлургический институт

Поступила
18. III. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
3. А. С. Афанасьев, Укр. хим. журн., 16, 492, 1950; Журн. прикл. химии, 26, 170, 1953.
4. А. С. Афанасьев, Науч. труды Днепропетр. металл. ин-та, вып. 25, 3, 1951.
5. М. М. Иваненко, Труды I конф. по корр. мет., Изд-во АН СССР, 1935, стр. 314.
6. В. И. Лайнер и Г. К. Швыряев, Химическая и электрохимическая обработка металлов, Металлургиздат, М., 1951.
7. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1945.
8. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, М., 1951.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИСТОГО СВИНЦА В РАСПЛАВАХ: $PbCl_2$—LiCl, $PbCl_2$—NaCl, $PbCl_2$—KCl, $PbCl_2$—RbCl

*Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко*

Измерение электродвижущих сил* химических цепей со смешанными электролитами используется как метод определения термодинамических свойств расплавленных солей и растворов, которые они образуют.

Анализ термодинамических свойств с привлечением данных о расплавленных солях, полученных иным путем, дает возможность охарактеризовать молекулярное состояние солей в расплавленном состоянии. Достоверные термодинамические данные получаются этим путем только тогда, когда имеют дело с обратимо работающими цепями, т. е. такими, в которых исключены поляризационные и, в особенности, деполяризационные эффекты.

Изучение термодинамических свойств солевых расплавов путем измерения э. д. с. химических цепей со смешанными электролитами впервые начато школой Гильдебранда [1]. Однако эти исследования не были распространены на системы, которые, судя по их диаграммам фазовых превращений, характеризуются глубоким взаимодействием между компонентами, приводящим к образованию комплексных соединений.

Начиная исследования термодинамических свойств расплавленных солей, мы имели в виду прежде всего показать соответствие между термодинамическими свойствами системы и ее диаграммой состояния. Точнее говоря, простейшей диаграмме (непрерывные твердые растворы) должны соответствовать такие изменения термодинамических свойств, которые свойственны идеальным смесям; и, напротив, для расплавов, из которых выкристаллизовываются химические соединения, отступления от идеальных растворов должны быть значительными.

Эта задача частично выполнена в исследованиях М. Ф. Лантратова и А. Ф. Алабышева [2].

В настоящей работе** изучались бинарные расплавы из хлористого свинца и щелочных металлов.

## МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Рассматривается раствор двух солей в расплавленном состоянии. По условию применения электрохимического метода один из металлов, образующих соли, значительно электроположительнее, чем другой. В цепи происходит образование или электролитическое разложение соли более электроположительного металла (первый компонент). Вторая соль (второй компонент) электрохимически индиферентна. Мольная доля первого компонента ($Me_1X$) — $x_1$, второго — $(1 - x_1)$.

Расчет термодинамических свойств $Me_1X$ производится известным путем по э. д. с. обратимых химических цепей типа $Me_1|Me_1X\ (x_1) + \ldots|X_2$ и их температурным коэффициентам для индивидуальной соли $Me_1X$ : $E^\circ$ и $\frac{dE^\circ}{dt}$ и для смеси двух солей $Me_1X - Me_2X$ : $E$ и $\frac{dE}{dt}$ при различных значениях $x_1$.

---

* В дальнейшем пишется сокращенно э. д. с.

** Хотя растворы хлористого свинца с хлоридами лития, натрия и калия изучались М. Ф. Лантратовым и А. Ф. Алабышевым, наши исследования шире, а результаты несколько отличны.

Для процесса образования соли из жидкого металла и галоида имеем следующие термодинамические соотношения: изобарно-изотермический потенциал образования $Me_1X$

$$\Delta Z_1^0 = -0{,}239\, nFE^0 \text{ кал / г-моль},$$

где 0,239 — коэффициент перехода от джоулей к калориям, $F$ — постоянная Фарадея, $n$ — валентность металла.

То же в солевой смеси

$$\Delta Z_1 = -0{,}239\, nFE \text{ кал / г-моль}.$$

Энтропия образования $Me_1X$

$$\Delta S_1^0 = 0{,}239\, nF \frac{dE^0}{dt} \text{ кал / град · г-моль}.$$

То же в солевой смеси

$$\Delta S_1 = 0{,}239\, nF \frac{dE}{dt} \text{ кал / град · г-моль}.$$

Энтальпия образования $Me_1X$ (кал / г-моль) рассчитывается из предыдущих величин по общему термодинамическому соотношению

$$\Delta H_1^0 = \Delta Z_1^0 + T\Delta S_1^0 \text{ или } \Delta H_1 = \Delta Z_1 + T\Delta S_1.$$

Из этих термодинамических данных, найденных из опыта, рассчитываются изменения соответствующих парциальных величин (химических потенциалов) для первого компонента раствора.

Изменение изобарного потенциала $Me_1X$ при переходе одного моля из индивидуального состояния в очень большой объем раствора солей при той же температуре, равно

$$\overline{Z}_1 - Z_1^0 = \Delta Z_1 - \Delta Z_1^0,$$

где $Z_1^0$ — молярный изобарный потенциал $Me_1X$ в индивидуальном состоянии, $\overline{Z}_1$ — парциальный молярный изобарный потенциал в растворе.

Аналогично для изменения энтропии и энтальпии

$$\overline{S}_1 - S_1^0 = \Delta S_1 - \Delta S_1^0$$

и

$$\overline{H}_1 - H_1^\circ = \Delta H_1 - \Delta H_1^\circ.$$

Если раствор ведет себя как идеальная смесь, то, как известно, справедливы следующие уравнения:

$$\overline{H}_1^i - H_1^0 = 0, \quad S_1^i - S_1^0 = -R\ln x_1 \text{ и } \overline{Z}_1^i - Z_1^0 = RT\ln x_1.$$

Чтобы оценить, насколько реальный раствор отличается от идеального, сравниваем соответствующие парциальные величины. Их разности определяются как избыточные парциальные величины, которые отмечаем индексом $E$ [3], избыточный парциальный изобарный потенциал

$$\overline{Z}_1^E = \overline{Z}_1 - \overline{Z}_1^i.$$

Избыточная парциальная энтропия

$$\overline{S}_1^E = \overline{S}_1 - \overline{S}_1^i.$$

Избыточная парциальная энтальпия

$$\overline{H}_1^E = \overline{H}_1 - \overline{H}_1^i.$$

Избыточные парциальные величины непосредственно показывают, насколько взаимодействие между частицами в индивидуальной соли $Me_1X$ отличается от такового в смеси солей. Когда в расплаве образуются комплексы из компонентов или продуктов их диссоциации, то прочность этих комплексов также может быть оценена по избыточным функциям.

Следует отметить, что выбор идеальных растворов в качестве эталона для характеристики реальных растворов несколько искусственен.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения обратимой химической цепи в нашем случае требуется создать обратимый хлорный электрод. В качестве индиферентного носителя хлора применен соответствующим образом обработанный графит. Свойства хлорного электрода подробно описаны в литературе [4—6]. Обратимая химическая цепь создавалась в результате предварительного электролиза. Сосуд-электролизер был изготовлен из тугоплавкого стекла с впаянной снизу вольфрамовой проволочкой, к которой присоединялся графитовый токоподвод для компенсации термо-э. д. с. (рис. 1).

Графитовые палочки, используемые для анодов, прокаливались три раза при 800° в атмосфере хлора (каждый раз по 4—5 час.). Ячейка в смонтированном виде помещалась в вертикальную трубчатую печь, в которой, помимо нагревательной об

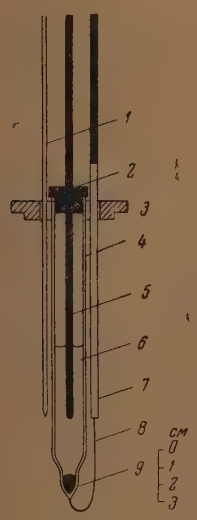



Рис. 1

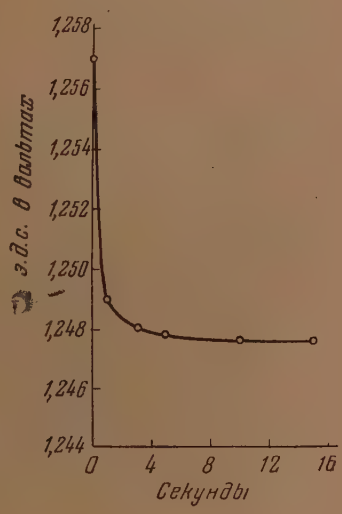



Рис. 2

Рис. 1. Сосуд-электролизер для химических цепей. *1* — термопара (Pt—PtRh); *2* — графитовая крышка сосуда; *3* — керамическая крышка трубчатой печи; *4* — сосуд из тугоплавкого стекла; *5* — графитовый анод; *6* — расплавленный электролит; *7* — графитовый токоподвод в защитной трубке; *8* — вольфрам; *9* — свинец

Рис. 2. Изменение потенциала хлорного электрода после выключения поляризующего тока химической цепи $Pb/PbCl_2/Cl_2$; 550°

мотки, находилось индикаторное сопротивление (платиновая проволока диаметром 0,05 мм и длиною 8 м). Индикаторное сопротивление включалось в мостовую схему фототерморегулятора. Электрическая схема фототерморегулятора приведена в статье [7]. Благодаря терморегулятору температура печи могла сохраняться постоянной продолжительное время (с колебаниями $\pm$ 0,5°) и при необходимости ступенчато изменяться; это давало возможность установить зависимость э. д. с. от температуры за относительно короткое время.

Перед измерением э. д. с. проводился предварительный электролиз обычно током в 1 А в течение 2 час. За это время осаждалось дастаточное количество свинца и происходило насыщение графитового электрода хлором. Было установлено, что после выключения тока э. д. с. сначала резко меняется во времени, но спустя примерно 5 сек. далее практически остается постоянной. Типичная кривая спада э. д. с. представлена на рис. 2 (первая точка кривой получена с применением компенсатора).

Учитывая, что через 5 сек. после прекращения электролиза потенциал хлорного электрода сохраняет во времени постоянное значение, соответствующее обратимой химической цепи, измерения э. д. с. производились каждый раз спустя 10 сек. после переключения ячейки на компенсатор. Независимо от величины тока предварительного электролиза (от 0,2 до 1 А) обратная э. д.с., измеренная спустя 10 сек, имеет одно и то же значение: э. д. с. измерялась высокоомным компенсатором со световым гальванометром чувствительности $10^{-8}$ А в качестве нуль-инструмента.

Для индивидуального хлористого свинца в двух независимых опытах была установлена линейная зависимость э. д. с. от температуры, которая может быть представлена уравнением

$$\text{э. д. с.}_{PbCl_2} = 1{,}26 - 0{,}60 \cdot 10^{-3} (t - 530)\ \text{V}.$$

Для температуры плавления $PbCl_2$ (498°) близкой экстраполяцией находим

$$\text{э. д. с.}_{498^\circ} = 1{,}279\ \text{V}.$$

Расчет термодинамических величин для образования жидкого $PbCl_2$ при 498° дает следующие значения:

$$\Delta Z^0_{PbCl_2} = -59\,000 \text{ кал / г-моль}, \quad \Delta S^0_{PbCl_2} = -27{,}67 \text{ кал / град·г-моль},$$
$$\Delta H^0_{PbCl_2} = -80\,340 \text{ кал / г-моль};$$

э. д. с. цепи $Pb/PbCl_2/Cl_2$ измерялась многими исследователями, данные которых для сопоставления приведены на рис. 3.

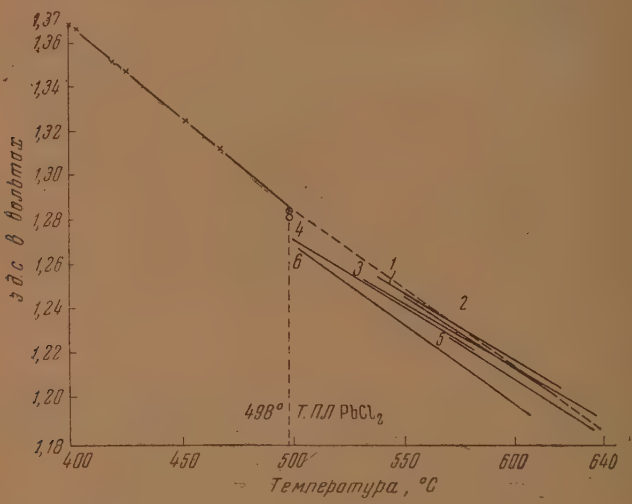



Рис. 3. Электродвижущая сила химической цепи $Pb/PbCl_2/Cl_2$ — × — Рейнхольд; — — — теоретич. расчет; *1* — наши измерения; *2* — Лоренц и Вельде. *3* — Артамонов; *4* — Вахтер и Гильдебранд; *5* — Голуб, Нейбери, Зауервальд; *6* — Гильдебранд и Руле; ⊕ — термодинамический расчет Гильдебранда; ○ — термодинамический расчет Артамонова

На рис. 3 помещены также измерения Райнхольда [11] для цепи: $Pb_ж/PbCl_{2тв}/Cl_2$. Цифры, полученные Райнхольдом, показывают хорошее совпадение с величинами, вычисленными из термических данных. Основываясь на измерениях Райнхольда, можем найти зависимость э. д. с.— температура для области жидкого $PbCl_2$, для чего экстраполируем прямую Райнхольда с 498° далее, но в измененном направлении (пунктирная линия рис. 3). Изменение наклона прямой э. д. с.— температура в точке плавления $PbCl_2$ определяем из известного термодинамического соотношения

$$\frac{d\,\text{э. д. с.}}{dt_{t<t_{пл}}} - \frac{d\,\text{э. д. с.}}{dt_{t>t_{пл}}} = \frac{\Delta H}{0{,}239\, nFT_{пл}},$$

где $\Delta H$ — теплота плавления $PbCl_2$, принятая равной 5,65 ккал/г-моль [12].

На рис. 3 приведены также э. д. с. этой цепи при 498°, рассчитанные термодинамически Б. П. Артамоновым [6] и Гильдебрандом [1].

## Система $PbCl_2$ — LiCl

При охлаждении расплава, состоящего из $PbCl_2$ и LiCl, выкристаллизовывается, помимо избыточного компонента, эвтектическая смесь солей [13]. Исходя из фазовой диаграммы, можем предполагать, что эта система будет обнаруживать свойства простейших растворов. Действительно, М. Ф. Лантратовым и А. Ф. Алабышевым [2] для трех составов этой системы (88; 66,25 и 46,6 мол. % $PbCl_2$) были определены коэффициенты активности $PbCl_2$, лишь незначительно превышающие единицу. Нами изучена эта система более подробно в диапазоне концентраций LiCl от 0 до 70 мол. %.

Опыты проводились следующим образом. Навески безводного хлористого лития и хлористого свинца сплавлялись в фарфоровом стакане в токе сухого хлористого водорода с последующим пропусканием хлористого водорода через расплав.

Приготовленный таким образом, расплав заливался через воронку в нагретую ячейку, и проводился предварительный электролиз в течение 2 час. током в 1 А. Во время предварительного электролиза температура устанавливалась точно на 550°.

Спустя два часа ячейка переключалась на компенсатор, и измерялась э. д. с., как описано выше. После измерения ток снижался почти до нуля, а температура печи устанавливалась на 600°. Перед повторным измерением э. д. с. ток снова повышался до 1 А, чтобы создать насыщение анода и электролита хлором.

Число пропущенных ампер-часов перед вторым измерением каждый раз учитывалось, что давало возможность рассчитать изменение в составе электролита. Изменение состава электролита при этом было настолько незначительным (ввиду большого объема расплава), что изменение э. д. с. по этой причине не превышало точности измерения э. д. с.

После опыта определялся вес осевшего на катоде свинца, и далее производился пересчет его на хлористый свинец. При известном количестве хлористого свинца и хлористого лития и количестве разложенного током хлористого свинца легко определялся состав электролита после измерений.

В других системах опыты проводились в той же последовательности.

На основании результатов измерения э. д. с. химических цепей системы $PbCl_2$—LiCl рассчитаны термодинамические свойства $PbCl_2$ в расплавленных смесях $PbCl_2$—LiCl (табл. 1).

## Система $PbCl_2$ — NaCl

При охлаждении расплава, состоящего из $PbCl_2$ и NaCl, выкристаллизовывается, помимо избыточного компонента, эвтектическая смесь солей [13]. Исходя из этого можем предполагать, что по своим термодинамическим свойствам эта система будет незначительно отличаться от предыдущей. Экспериментальные данные показывают, однако, что отступления от идеальных растворов здесь систематические и ярко выраженные. На основании результатов измерения э. д. с. химических цепей в системе $PbCl_2$—NaCl рассчитаны термодинамические свойства $PbCl_2$ в расплавленных смесях $PbCl_2$—NaCl (табл. 2).

## Система $PbCl_2$ — KCl

Эта система была электрохимически изучена ранее [1, 2]. Согласно [14] образуются три соединения между $PbCl_2$ и KCl: KCl. $2PbCl_2$, $PbCl_2$.2KCl, PbCl.4KCl; по данным работы [13] — два соединения: KCl.$2PbCl_2$ и $PbCl_2$.2KCl.

На основании фазовой диаграммы можно предполагать, что в системе в жидком состоянии имеются комплексы. Подтверждением этому служат

Таблица 1

**Термодинамические свойства $PbCl_2$ в расплавленной системе, $PbCl_2$ — LiCl**

| $x$ | 1 | 0,797 | 0,716 | 0,701 | 0,673 | 0,597 | 0,503 | 0,502 | 0,408 | 0,405 | 0,304 | 0,3035 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{dE}{dt} \cdot 10^3 \frac{\text{вольт}}{\text{град.}}$ | — 0,60 | — 0,59 | — 0,565 | — 0,565 | — 0,585 | — 0,60 | — 0,555 | — 0,54 | — 0,53 | — 0,54 | | |
| $\Delta S_1$ $\frac{\text{кал}}{\text{град·г-моль}}$ | —27,67 | —27,21 | —26,05 | —26,05 | — 27,0 | —27,67 | —25,6 | —24,9 | —24,45 | —24,9 | | |
| $\overline{S}_1 - S_1^\circ$ То же | 0 | 0,46 | 1,62 | 1,62 | 0,67 | 0 | 2,07 | 2,77 | 3,22 | 2,77 | | |
| $\overline{S}_1^i - S_1^\circ$ » » | 0 | 0,45 | 0,66 | 0,76 | 0,79 | 1,03 | 1,37 | 1,37 | 1,78 | 1,8 | | |
| $\overline{S}_1^E$ » » | 0 | 0,01 | 0,96 | 0,91 | —0,12 | —1,03 | 0,7 | 1,4 | 1,44 | 0,97 | | |
| 550°, $E$, вольты | 1,248 | 1,2554 | 1,2602 | 1,2628 | 1,2656 | 1,2672 | 1,2724 | 1,2720 | 1,2792 | 1,2808 | 1,2890 | 1,2886 |
| $\Delta Z_1$ $\frac{\text{кал}}{\text{г-моль}}$ | —57 550 | —57 890 | —58 120 | —58 260 | 1,58370 | —58 450 | —58 680 | —58 670 | —59 000 | —59 070 | —59 450 | —59 450 |
| $\overline{Z}_1 - Z_1^\circ$ То же | 0 | —340 | —570 | —710 | —820 | —900 | —1130 | —1120 | —1450 | —1520 | —1900 | —1900 |
| $\overline{Z}_1^i - Z_1^\circ$ » » | 0 | —371 | —547 | —581 | —648 | —844 | —1124 | —1128 | —1466 | —1478 | —1948 | —1952 |
| $\overline{Z}_1^E$ » » | 0 | + 31 | — 23 | —129 | —172 | —56 | —6 | +8 | +16 | —42 | +48 | +52 |
| 600°, $E$, вольты | 1,218 | 1,2262 | 1,2320 | 1,2345 | 1,2364 | 1,2370 | 1,2446 | 1,2452 | 1,2528 | 1,2538 | | |
| $\Delta Z_1$ $\frac{\text{кал}}{\text{г-моль}}$ | —56 170 | —56 560 | —56 830 | —56 940 | —57 010 | —57 040 | —57 400 | —57 430 | —57 780 | —57 830 | | |
| $\overline{Z}_1 - Z_1^\circ$ То же | 0 | —390 | —660 | —770 | —840 | —870 | —1230 | —1260 | —1610 | —1660 | | |
| $\overline{Z}_1^i - Z_1^\circ$ » » | 0 | —394 | —580 | —616 | —687 | —895 | —1192 | —1196 | —1555 | —1568 | | |
| $\overline{Z}_1^E$ » » | 0 | + 4 | — 80 | —154 | —153 | + 25 | —38 | —64 | —55 | —92 | | |
| $\Delta H_1$ » » | —80 330 | —80 320 | —79 570 | —79 680 | —80 580 | —81 200 | —79 750 | —79 170 | —79 130 | —79 570 | | |
| $\overline{H} - H_1^\circ$ » » | 0 | 10 | 760 | 650 | — 250 | —870 | 580 | 1160 | 1200 | 760 | | |

Таблица 2

**Термодинамические свойства $PbCl_2$ в расплавленной системе $PbCl_2$ — NaCl**

| $x_1$ | 1 | 0,697 | 0,603 | 0,551 |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{dE}{dt} \cdot 10^3 \frac{\text{вольты}}{\text{град}}$ | — 0,60 | — 0,59 | — 0,58 | — 0,58 |
| $\Delta S_1 \frac{\text{кал}}{\text{град·г-моль}}$ | —27,67 | —27,21 | —26,75 | —26,75 |
| $\overline{S}_1 - S_1^\circ$ То же | 0 | 0,46 | 0,92 | 0,92 |
| $\overline{S}_1^i - S_1^\circ$ » » | 0 | 0,72 | 1,02 | 1,18 |
| $\overline{S}_1^E$ » » | 0 | — 0,26 | — 0,10 | — 0,26 |
| 550, $E$, вольты | 1,248 | 1,2644 | 1,2738 | 1,2785 |
| $\Delta Z_1 \frac{\text{кал}}{\text{г-моль}}$ | —57 550 | —58 320 | — 58 760 | —58 980 |
| $\overline{Z}_1 - Z_1^\circ$ То же | 0 | —770 | — 1210 | — 1430 |
| $\overline{Z}_1^i - Z_1^\circ$ » » | 0 | —591 | — 835 | — 975 |
| $\overline{Z}_1^E$ » » | 0 | —179 | — 385 | — 455 |
| 600°, $E$, вольты | 1,218 | 1,2348 | 1,2450 | 1,2494 |
| $\Delta Z_1 \frac{\text{кал}}{\text{г-моль}}$ | —56 170 | —56 950 | —57 410 | —57 610 |
| $\overline{Z}_1 - Z_1^\circ$ То же | 0 | —780 | — 1240 | — 1440 |
| $\overline{Z}_1^i - Z_1^\circ$ » » | 0 | —626 | — 886 | — 1034 |
| $\overline{Z}_1^E$ » » | 0 | —154 | — 354 | — 406 |
| $\Delta H_1$ » » | —80 330 | —80 710 | —80 760 | —80 960 |
| $\overline{H}_1 - H_1^\circ$ » » | 0 | —380 | — 430 | — 630 |

измерения различных физико-химических свойств: электропроводности, чисел переноса, растворимости свинца и др. На основании результатов измерения э. д. с. химических цепей в системе $PbCl_2$— KCl с различным содержанием $PbCl_2$ рассчитаны термодинамические свойства $PbCl_2$ в расплавленных смесях $PbCl_2$— KCl (табл. 3).

## Система $PbCl_2$ — RbCl

Согласно [13] компоненты образуют три соединения: RbCl. $2PbCl_2$, RbCl.$PbCl_2$, $PbCl_2$.2RbCl, причем эти соединения более четко выражены на фазовой диаграмме в сравнении с аналогичными соединениями в системе $PbCl_2$—KCl. Исходя из этого, можем предполагать, что будут наблюдаться еще большие отступления от идеальных растворов. Результаты расчетов термодинамических свойств $PbCl_2$ в расплавленных смесях $PbCl_2$ с RbCl, на основании измерения э. д. с. химических цепей, сведены в табл. 4.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хлористый свинец, как известно, в твердом состоянии имеет униполярную, анионную проводимость (15], т. е. только хлор-ионы в состоянии перемещаться под воздействием внешнего электрического поля внутри кристаллической решетки, в то время как свинец входит в жестко фиксированный остов решетки. Примечателен тот факт, что при переводе хлористого свинца в жидкое состояние характер проводимости остается в основном прежним: по данным работы [16] числа переноса аниона и катиона для жидкого $PbCl_2$ равны соответственно 0,8 и 0,2.

Таблица 3

**Термодинамические свойства $PbCl_2$ в расплавленной системе $PbCl_2$ — KCl**

| $x_1$ | 1 | 0,797 | 0,729 | 0,665 | 0,60 | 0,499 | 0,494 | 0,406 | 0,344 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{dE}{dt} \cdot 10^3 \frac{\text{вольт}}{\text{град}}$ | — 0,60 | — 0,57 | — 0,56 | — 0,56 | — 0,56 | — 0,52 | — 0,52 | — 0,54 | — 0,536 |
| $\Delta S_1 \frac{\text{кал}}{\text{град. г-моль}}$ | —27,67 | —26,29 | —25,83 | —25,83 | —25,83 | —23,98 | —23,98 | —24,9 | —24,72 |
| $\overline{S}_1 - S_1^\circ$ То же | 0 | 1,38 | 1,84 | 1,84 | 1,84 | 3,69 | 3,69 | 2,77 | 2,95 |
| $\overline{S}_1^i - S_1^\circ$ » » | 0 | 0,45 | 0,63 | 0,81 | 1,02 | 1,38 | 1,40 | 1,79 | 2,12 |
| $\overline{S}_1^E$ » » | 0 | 0,93 | 1,21 | 1,03 | 0,82 | 2,31 | 2,29 | 0,98 | 0,83 |
| 550°, $E$, вольты | 1,248 | 1,2598 | 1,2625 | 1,2728 | 1,2803 | 1,2980 | 1,2978 | 1,3197 | 1,3350 |
| $\Delta Z_1 \frac{\text{кал}}{\text{г-моль}}$ | —57 550 | —58 100 | —58 240 | —58 720 | —59 040 | —59 880 | —59 870 | —60 860 | —61 570 |
| $\overline{Z}_1 - Z_1^\circ$ То же | 0 | —550 | —690 | — 1170 | — 1 490 | — 2 330 | — 2 320 | — 3 310 | — 4 020 |
| $\overline{Z}_1^i - Z_1^\circ$ » » | 0 | —371 | —517 | —668 | —835 | — 1 137 | — 1 154 | — 1 475 | — 1 746 |
| $\overline{Z}_1^E$ » » | 0 | —179 | —173 | —502 | —655 | — 1 193 | — 1 166 | — 1 835 | — 2 274 |
| 600°, $E$, вольты | —1,218 | 1,2312 | 1,2346 | 1,2450 | 1,2525 | 1,2720 | 1,2718 | 1,2926 | 1,3082 |
| $\Delta Z_1 \frac{\text{кал}}{\text{г-моль}}$ | —56 170 | —56 780 | —56 940 | —57 410 | —57 760 | —58 670 | —58 660 | —59 630 | —60 330 |
| $\overline{Z}_1 - Z_1^\circ$ То же | 0 | —610 | —770 | — 1240 | — 1 590 | — 2 500 | — 2 490 | — 3 460 | — 4 160 |
| $\overline{Z}_1^i - Z_1^\circ$ » » | 0 | —394 | —549 | —708 | —886 | — 1 207 | — 1 224 | — 1 564 | — 1 852 |
| $\overline{Z}_1^E$ » » | 0 | —216 | —221 | —532 | —704 | — 1 293 | — 1 266 | — 1 896 | — 2 308 |
| $\Delta H$ » » | —80 330 | —79 730 | —79 490 | —79 960 | —80 310 | —79 610 | —79 600 | —81 370 | —81 920 |
| $\overline{H}_1 - H_1^\circ$ » » | 0 | 600 | 840 | 370 | 20 | 720 | 730 | — 1 040 | — 1 590 |

Таблица 4

**Термодинамические свойства $PbCl_2$ в расплавленной системе $PbCl_2$—RbCl**

| $x_1$ | 1 | 0,80 | 0,749 | 0,667 | 0,602 | 0,502 | 0,403 | 0,361 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{dE}{dt}\cdot 10^3$ $\frac{\text{вольт}}{\text{град}}$ . . . | —0,60 | —,057 | —0,57 | —0,55 | —0,555 | —0,535 | —0,53 | |
| $\Delta S_1$ $\frac{\text{кал}}{\text{град. г-моль}}$ . . | —27,67 | —26,29 | —26,29 | —25,37 | —25,6 | —24,68 | —24,45 | |
| $\bar{S}_1 - S^\circ_1$ То же . . . | 0 | 1,38 | 1,38 | 2,3 | 2,07 | 2,99 | 3,22 | |
| $\bar{S}^i_1 - S^\circ_1$ » . . . | 0 | 0,44 | 0,57 | 0,81 | 1,01 | 1,37 | 1,77 | |
| $\bar{S}^E_1$ » . . . | 0 | 0,94 | 0,81 | 1,49 | 1,06 | 1,62 | 1,45 | |
| 550°, $E$, вольты . . | 1,248 | 1,2640 | 1,2662 | 1,2766 | 1,2872 | 1,3078 | 1,3368 | 1,3506 |
| $\Delta Z_1$ $\frac{\text{кал}}{\text{г-моль}}$ . | —57 550 | —58 300 | —58 420 | —58 880 | —59 370 | —60 320 | —61 660 | —62 290 |
| $\bar{Z}_1 - Z^\circ_1$ То же . . | 0 | —750 | —870 | —1330 | —1820 | —2770 | —4110 | —4740 |
| $\bar{Z}^i_1 - Z^\circ_1$ » . . | 0 | —365 | —473 | —663 | —830 | —1128 | —1487 | —1667 |
| $\bar{Z}^E_1$ » . . | 0 | —385 | —397 | —667 | —990 | —1642 | —2623 | —3073 |
| 600°, $E$, вольты . . | 1,218 | 1,2356 | 1,2378 | 1,2490 | 1,2596 | 1,2810 | 1,3102 | |
| $\Delta Z_1$ $\frac{\text{кал}}{\text{г-моль}}$ . | —56 170 | —56 980 | —57 080 | —57 600 | —58 090 | —59 070 | —60 440 | |
| $\bar{Z}_1 - Z^\circ_1$ то же . . | 0 | —810 | —910 | —1430 | —1920 | —2900 | —4270 | |
| $\bar{Z}^i_1 - Z^\circ_1$ » . . . | 0 | —387 | —502 | —703 | —881 | —1196 | —1577 | |
| $\bar{Z}^E_1$ » . . . | 0 | —423 | —408 | —727 | —1039 | —1704 | —2693 | |
| $\Delta H_1$ » . . . | —80 330 | —79 930 | —80 030 | —79 750 | —80 440 | —80 620 | —81 790 | |
| $\bar{H}_1 - H^\circ_1$ » . . . | 0 | 400 | 300 | 580 | —110 | —290 | —1460 | |

Объяснение этого следует искать, скорее всего, в неполной диссоциации хлористого свинца на ионы, например, по такой схеме:

$$PbCl_2 \rightleftarrows PbCl^+ + Cl^-.$$

С другой стороны, есть основания считать хлориды щелочных металлов в жидком состоянии полностью распавшимися на ионы. При прибавлении к неполностью диссоциированному хлористому свинцу хлорида щелочного металла произойдет перераспределение хлор-ионов между положительными ионами. При этом можно различать три случая и отвечающие им три типа растворов.

1) Распределение анионов в полях положительных ионов получается такое, что степень диссоциации $PbCl_2$ увеличивается. Иначе говоря, ослабляется экранирование иона $Pb^{++}$ анионами.

2) Распределение анионов в полях положительных ионов получается такое, что степень диссоциации $PbCl_2$ остается такой, какой была в индивидуальном $PbCl_2$.

3) Распределение анионов в полях положительных ионов приводит к усилению экранирования иона $Pb^{++}$ хлор-ионами. В зависимости от интенсивности поля щелочного металла (следовательно, его радиуса) увеличение экранирования приведет к уменьшению степени диссоциации $PbCl_2$ вплоть до образования нейтральных молекул или к возникновению анионных комплексов свинца, например, $Pb_2Cl^-_5$, $PbCl^-_3$, $PbCl^{--}_4$.

К первому типу растворов относятся системы, которые характеризуются положительным значением избыточного парциального изобарного потенциала ($\bar{Z}^E_1 < 0$).

Ко второму типу растворов относятся системы, которые обнаруживаю свойства идеальных смесей и характеризуются нулевым значение избыточного парциального изобарного потенциала ($\bar{Z}_1^E \approx 0$).

К третьему типу растворов относятся системы, которые характеризуютс отрицательным значением избыточного парциального изобарного потенциа ла ($\bar{Z}_1^E < 0$).

Рассмотрим, с учетом этой классификации, изученные нами системы $PbCl_2$—LiCl. Жидкие растворы, образованные этими солями, обнаруживают свойства идеальны смесей и, следовательно, относятся ко второму типу растворов. Как показывают ри 4 и 5, кривая э. д. с. — мол ная доля $PbCl_2$, как для 550 так и для 600°, почти сливает ся с кривой, рассчитанно для идеального раствор (пунктирная линия). Прим чательно, что между 65 75 мол. % $PbCl_2$ наблюдает ся заметное отклонение кр вой от ее плавного хода Создается впечатление, будт при этих составах возникак образования, отвечающи формуле $LiCl.2PbCl_2$, хот фазовая диаграмма не дає к этому никаких указаний

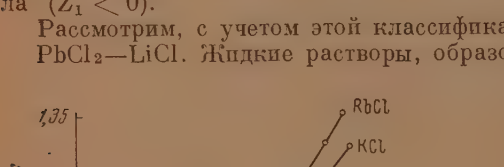



Рис. 4. Изотермы э. д. с. химической цепи. ——— мол. доля $PbCl_2$, 550°

Растворы образуются с поглощением тепла, ибо по табл. 1 $\bar{H}_1 - H_1^0 > 0$* парциальная энтропия больше, чем для идеального раствора.

$PbCl_2$—NaCl. Жидкие растворы, образованные $PbCl_2$ с NaCl (как растворы с KCl и RbCl), относятся к третьему типу растворов, поскольк изменение парциального изобарного потенциала заметно превышает изменение такового для идеальных смесей (см. рис. 4 и 5 и табл. 2).

Парциальная энтропия несколько меньше, чем для идеальных смесей ($\bar{S}_1 < \bar{S}_1^i$); растворы образуются с выделением тепла ($\bar{H}_1 - H_1^0 < 0$). Можно предположить, что в этом случае при переходе $PbCl_2$ в раствор несколько уменьшается степень диссоциации $PbCl_2$ на ионы.

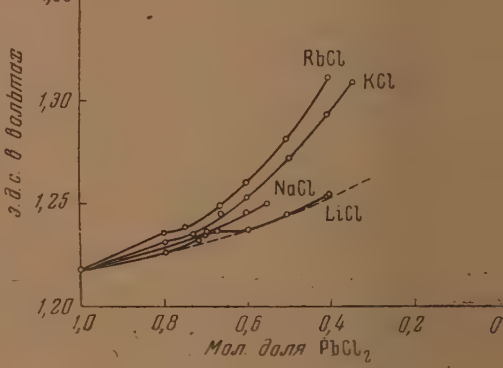



Рис. 5. Изотермы э. д. с. химической цеп ——— мол. доля $PbCl_2$, 600°

$PbCl_2$—KCl, и $PbCl_2$—RbCl. Жидкие растворы, образованные $PbCl_2$ с KCl и $PbCl_2$ с RbCl, характеризуются таким взаимодействием между компонентами, которое выражаетс значительными величинами избыточного парциального изобарного потен циала (см. табл. 3 и 4). Установленные термическим анализом соед

* На основании $\bar{H}_1 - H_1^0$ можно говорить только о знаке теплового эффек смешения, поскольку не учитывается второй компонент.

нения в этих системах несомненно имеются также в жидких растворах. Следует особо подчеркнуть, что парциальная энтропия намного превышает таковую для идеальных смесей.

Растворы со средним и высоким содержанием $PbCl_2$ образуются с поглощением тепла, а более разбавленные — с выделением тепла. Наибольшее поглощение тепла соответствует максимальному отклонению парциальной энтропии от идеального значения.

При расчете на один моль раствора изменение избыточного парциального изобарного потенциала первого компонента представляется кривыми с максимумами (рис. 6), которые наглядно изображают отступления растворов от идеальных смесей. Порядок расположения кривых можно

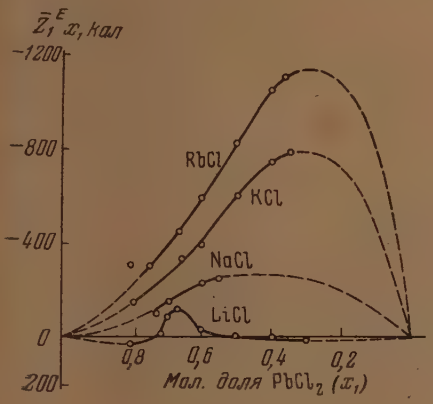



Рис. 6

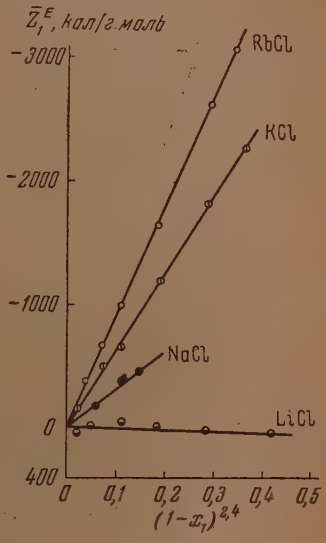



Рис. 7

сопоставить с изменением радиуса иона щелочного металла при последовательном переходе от лития к рубидию.

Для количественной оценки взаимодействия $PbCl_2$ с хлоридами щелочных металлов необходимо найти $\bar{Z}_1^E$ при $x \to 0$, т. е. при бесконечном разведении. С этой целью, как было рекомендовано ранее [17], подбираем эмпирическим путем такую зависимость $\bar{Z}_1^E = \varphi(x_1)$, которая позволяет найти путем экстраполяции $\bar{Z}_1^E$ при $x_1 = 0$.

На рис. 7 представлена зависимость $\bar{Z}_1^E$ от $x_1$ в виде общего уравнения *

$$\bar{Z}_1^E = \alpha(1 - x_1)^\beta,$$

в котором $\alpha$ и $\beta$ — постоянные величины. В координатах $\bar{Z}_1^E - (1 - x_1)^{2,4}$ опытные данные укладываются на прямые, исходящие из начала координат. Из наклона прямых находим: $\bar{Z}_{1,\infty}^E$ для LiCl $+100$ кал / г-моль; для NaCl $-3100$ кал / г-моль; для KCl $-6200$ кал / г-моль и для RbCl $-9000$ кал / г-моль.

* Это уравнение можно рассматривать как уравнение Ван-Лаара — Гильдебранда [18,1] в общем виде.

## ВЫВОДЫ

1. Измерены э. д. с. химических цепей со смешанными электролитами в зависимости от температуры и состава для следующих двойных расплавленных систем: $PbCl_2$—LiCl, $PbCl_2$—NaCl, $PbCl_2$—KCl, $PbCl_2$—RbCl.

2. Рассчитаны термодинамические свойства $PbCl_2$ в растворах с хлоридами щелочных металлов.

3. По термодинамическим свойствам можно заключить, что

а) Растворы, образованные $PbCl_2$ с LiCl, являются почти идеальными смесями. Компоненты, образующие раствор, смешиваются с поглощением тепла.

б) При переходе $PbCl_2$ в раствор, состоящий из $PbCl_2$ и NaCl, вероятно, усиливается экранирование $Pb^{++}$-иона хлор-ионами, т. е. уменьшается степень диссоциации $PbCl_2$ на ионы.

в) Термодинамические свойства $PbCl_2$ в растворах с KCl и RbCl могут быть объяснены только при допущении, что установленные термическим анализом соединения между компонентами также существуют в расплавах.

4. Определена свободная энергия взаимодействия $PbCl_2$ с хлоридами щелочных металлов, которая оказалась равной для LiCl + 100 кал/г-моль, NaCl — 3100 кал/г-моль; KCl — 6200 кал/г-моль и PbCl — 9000 кал/г-моль.

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Поступила 21.III.1954

## ЛИТЕРАТУРА


1. J. Hildebrand, G. Ruhle, Journ. Amer. Chem. Soc., **49**, 722, 1927; E. Salstrom, J. Hildebrand, там же, **52**, 4641, 4651, 1930; A. Waechter, J. Hildebrand, там же, **52**, 4655, 1930. E. Salstrom, Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 1794, 3385, 1931; **54**, 2653, 4252, 1932; **55**, 1029, 1933; **56**, 1272, 1934; E. Salstrom, T. Kew, T. Powell, Journ. Amer. Chem. Soc., **58**, 1848, 1936.
2. М. Ф. Лантратови А. Ф. Алабышев, Журн. прикл. химии, **26**, 263, 1953.
3. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, **14**, 1456, 1940.
4. R. Lorenz, Die Elektrolyse geschtmolzener Sälze, III, 1906.
5. E. Salstrom, J. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 4641, 4651, 1930.
6. Б. П. Артамонов, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей ГИПХ, вып. 33, 31, 1940.
7. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков и Л. С. Беренблюм, Журн. физ. химии, **27**, 1848, 1953.
8. R. Lorenz, H. Velde, Zs. anorg. all. Chem., **183**, 81, 1929.
9. A. Waechter, J. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 4655, 1930.
10. L. Holub, F. Neubert, F. Sauerwald, Zs. phys. chem., **174**, 161, 1935.
11. H. Reinhold, Zs. anorg. allg. Chem. **171**, 181, 1928.
12. Термодинамические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, Москва, 1949, стр. 132.
13. Т. Э. Справочник физических, химических и технологических величин, Москва, **6**, 155, 1931.
14. R. Lorenz, W. Ruckstuhl, Zs. anorg. Chem., **51**, 71, 1906.
15. Handbuch Experimentalphysik, Elektrochem. 1, Leipzig, 1933.
16. С. В. Карпачев, С. Пальгуев, Журн. физ. химии, **23**, 942, 1949.
17. Б. Ф. Марков, Журн. физ. химии, **23**, 1464, 1949.
18. Ван-Лаар, Шесть лекций о термодинамическом потенциале, ОНТИ, Ленинград, 1938, стр. 41.

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИПОХЛОРИТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*А. Ю. Прокопчик и И. В. Яницкий*

Известно, что соли хлорноватистой кислоты как в сухом виде, так и в водном растворе претерпевают разложение, причем этот процесс каталитически ускоряется различными веществами, в первую очередь окислами и гидроокислами тяжелых металлов. Чрезвычайно активными катализаторами разложения гипохлорита являются гидроокиси кобальта и никеля [1—4]; менее активны железные катализаторы, действие которых, однако, также изучалось многими авторами [1, 4—7].

Почти все авторы, занимавшиеся изучением каталитического разложения растворов гипохлоритов, избирали в качестве объекта исследования растворы хлорноватистокислого натрия или хлорной извести; литературные данные же, касающиеся чистого гипохлорита кальция, весьма скудны.

Настоящая работа посвящена изучению каталитического разложения растворов чистого гипохлорита кальция в присутствии гидроокисей кобальта, никеля и железа с различными добавками, играющими роль промоторов или ингибиторов.

Растворы гипохлорита кальция получались нейтрализацией хлорноватистой кислоты избытком химически чистой гидроокиси кальция. Раствор свободной кислоты приготовлялся из ее ангидрида, получаемого в результате реакции

$$2HgO + 2Cl_2 = Hg_2OCl_2 + Cl_2O,$$

которая проводилась в четыреххлористом углероде [8].

Состав растворов контролировался количественным определением гипохлорита, хлорита и хлората [9], а также общего количества связанного хлора в виде хлорида [10, 11]. Эти анализы показали, что наши исходные растворы содержали не более 2,8% (от количества гипохлорита) других соединений хлора. Основная примесь — хлорид.

Для опытов по разложению гипохлорита применялся приблизительно 0,15 *M* раствор, содержавший также некоторый избыток свободной гидроокиси кальция. Присутствие последней было необходимо для поддержания pH раствора в пределах от 10 до 12, поскольку в этих пределах самопроизвольное разложение гипохлоритов протекает весьма медленно [9], и каталитическое действие должно проявиться наиболее ярко. pH измерялось при помощи стеклянного электрода.

Опыты производились в полностью затемненном водяном термостате при 50 ± ± 0,1° С. В пробирки из стекла «пирекс» вливались 5 мл отфильтрованного от избытка твердой $Ca(OH)_2$ 0,3 *M* раствора гипохлорита кальция, добавлялся катализатор — в виде раствора или суспензии — и затем изучаемая добавка. Объем всей смеси доводился водой до 10 мл. Пробирки герметически закупоривались и выдерживались в термостате определенное время, обычно 21 час, после чего быстро охлаждались для анализа раствора. Каталитический эффект выражается в процентах разложившегося гипохлорита.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Кобальт вводился в раствор гипохлорита в виде хлористой соли; при этом выпадает объемистый осадок гидроокиси $Co(OH)_3$.

Из результатов опытов с кобальтовым катализатором (табл. 1) видно, что большинство изученных добавок в заметной мере ослабляют каталити-

Таблица 1

**Влияние добавок на каталитическое действие $Co(OH)_3$. Начальная концентрация 0,1452 г-моль/л $Ca(OCl)_2$. Количество катализатора $2,4 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л. Продолжительность опытов 21 час**

| Добавка | Количество добавки, г-моль/л·10⁵ | % разложения | Добавка | Количество добавки, г-моль/л·10⁵ | % разложения |
|---|---|---|---|---|---|
| — | — | 46,8±0,8 | $Zn(OH)_2$ | 273 | 30,4 |
| $PbCl_2$ | 300 | 0 | $CaSeO_3$ | 120 | 35,2 |
| $Ca_3(AsO_4)_2$ | 13 | 1,8 | $TiO_2$ | 63 | 37,8 |
| $Ca_3(AsO_4)_2$ | 39 | 12,7 | $SrCl_2$ | 300 | 45,3 |
| $CdCl_2$ | 66 | 7,4 | KCl | 600 | 45,6 |
| $MnSO_4$ | 117 | 12,6 | NaCl | 585 | 45,8 |
| BiOCl | 60 | 14,9 | $SnCl_2$ | 60 | 57,8 |
| $MgSO_4$ | 306 | 19,7 | $BaCl_2$ | 300 | 60,6 |
| $K_2WO_4$ | 60 | 27,6 | $Ce(NO_3)_3$ | 63 | 88,5 |
| $CaCrO_4$ | 156 | 27,6 | | | |
| $SiO_2$ | 300 | 28,9 | | | |

ческую активность гидроокиси кобальта (соединения: Pb, As, Cd, Mn Bi, Mg, W, Cr, Si). Особенно сильным ингибитором является свинец полностью уничтожающий каталитическую активность кобальта. Заслуживает внимания также действие мышьяка (опыты 3 и 4), увеличение концентрации которого привело, однако, не к усилению, а к ослаблению его ингибиторного действия. Повидимому, в этом случае существует некоторое оптимальное соотношение количеств ингибитора и катализатора.

Некоторые добавки не оказывают заметного влияния на действие катализатора (соединения Sr, Ti, K, Na), другие же ускоряют разложение гипохлорита (соединения Ce, Ba, Sn).

Следует отметить, что качественно аналогичную картину дает разложение хлорной извести в растворе под действием гидроокиси кобальта и различных добавок [1].

Никель вводился в раствор гипохлорита в виде сульфата или хлорида. Опыты, поставленные для определения каталитического действия чистого $Ni(OH)_3$*, т. е. без добавок, показали, что действие этого катализатора значительно сильнее, если он вводится в виде сернокислой соли. Кроме того, в этом случае наблюдаются большие колебания степени разложения гипохлорита: в десяти опытах процент разложения после 21 часа при 50° получен от 21,0 до 46,2, при среднем значении 30,1. Применение же хлористого никеля дает хорошо воспроизводимые результаты: процент разложения в четырех опытах найден в пределах 20,6—21,8. Это различие дает основание предполагать, что ион сульфата является промотором никелевого катализатора.

То же различие наблюдается и в опытах с различными добавками (табл. 2), с той лишь разницей, что здесь воспроизводимость результатов при применении сульфата никеля лучше, чем без добавок.

В табл. 3 приведены результаты опытов с большим числом различных добавок; катализатор здесь вводился в виде сернокислого никеля. Сравнение этих данных с влиянием добавок на кобальтовый катализатор показывает, что многие добавки оказывают аналогичное влияние на обе катализатора. Например, Pb, As, Bi, W являются ингибиторами разложения гипохлорита, Ce и Sn промоторами.

Наши опыты с никелевым катализатором показывают, что для целого ряда добавок (As, Bi, Zn, Mn, B, Cr) ингибиторное действие при повыше

* Этой формулой мы обозначаем гидраты высших окислов никеля, образующихся при введении его солей в раствор гипохлорита.

Таблица 2

**Влияние некоторых добавок на каталитическое действие $Ni(OH)_3$. Начальная концентрация 0,1455 г-моль/л $Ca(OCl)_2$. Количество катализатора $4 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л. Продолжительность опытов 21 час**

| Добавка | Количество добавки г-моль/л·10⁵ | % разложения | |
|---|---|---|---|
| | | при применении $NiCl_2$ | при применении $NiSO_4$ |
| — | — | 21,2 | 30,1 |
| $MgCl_2$ | 306 | 4,8 | Не опред. |
| $MgSO_4$ | 306 | Не опред. | 7,6 |
| BiOCl | 60 | 8,6 | 12,0 |
| $Zn(OH)_2$ | 273 | 9,5 | 15,0 |
| $CaCrO_4$ | 156 | 22,0 | 34,1 |
| $Ca(BO_3)_2$ | 30 | 25,3 | 38,2 |

Таблица 3

**Влияние добавок на каталитическое действие $Ni(OH)_3$, введенного в виде $NiSO_4$. Начальная концентрация 0,1455 г-моль/л $Ca(OCl)_2$. Количество катализатора $4 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л. Продолжительность опытов 21 час**

| Добавка | Количество добавки г-моль/л·10⁵ | % разложения | Добавка | Количество добавки г-моль/л·10⁵ | % разложения |
|---|---|---|---|---|---|
| — | — | 30,1 | $CaSeO_3$ | 120 | 17,1 |
| $PbCl_2$ | 300 | 0 | $Ca_3(BO_3)_2$ | 10 | 13,2 |
| $Ca_3(AsO_4)_2$ | 13 | 1,2 | $Ca_3(BO_3)_2$ | 30 | 38,2 |
| $Ca_3(AsO_4)_2$ | 33 | 6,3 | $CdCl_2$ | 22 | 21,2 |
| $MgSO_4$ | 102 | 9,5 | $BaCl_2$ | 300 | 26,1 |
| $MgSO_4$ | 306 | 7,6 | $CaCrO_4$ | 52 | 28,0 |
| BiOCl | 20 | 4,0 | $CaCrO_4$ | 156 | 34,1 |
| BiOCl | 60 | 12,0 | $SrCl_2$ | 100 | 27,8 |
| $Zn(OH)_2$ | 91 | 7,0 | $SrCl_2$ | 300 | 29,0 |
| $Zn(OH)_2$ | 273 | 15,0 | $TiO_2$ | 63 | 29,1 |
| $K_2WO_4$ | 60 | 13,0 | $SnCl_2$ | 63 | 48,3 |
| $MnSO_4$ | 39 | 15,7 | $Ce(NO_3)_3$ | 60 | 49,1 |
| $MnSO_4$ | 117 | 24,1 | $Al(OH)_3$ | 300 | 60,5 |

нии количества добавки уменьшается. Это указывает на существование какого-то оптимального соотношения количеств катализатора и ингибитора. Особенно характерно двоякое действие бората кальция, который в малом количестве ослабляет каталитическое действие гидроокиси никеля, в большем же количестве, наоборот, действует как промотр.

Следует еще отметить заметное ингибиторное действие на $Ni(OH)_3$ твердой гидроокиси кальция. При наличии последней процент разложения гипохлорита в условиях опытов табл. 3 найден 11,3, т. е. почти втрое меньше, чем в отсутствие свободной извести. На действие кобальта осадок $Ca(OH)_2$ влияния не оказывает.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА

Поскольку окислы железа являются весьма распространенной примесью извести, каталитическое действие железа на разложение гипохлорита кальция и возможность его торможения представляют наибольший ин-

терес. Поэтому мы посвятили изучению действия железных катализаторов наибольшее число опытов. Прежде всего следует отметить, что активность этих катализаторов в значительной мере зависит от способа их приготовления. Гидроокись железа, образующаяся при введении в раствор $Ca(OCl)_2$ сернокислой соли, менее активна, чем заранее приготовленная суспензия $Fe(OH)_3$. Это связано, очевидно, с ингибиторным действием сульфат-иона на железный катализатор, которое, как уже указывалось, обнаружено нами также для никелевого катализатора.

Каталитическая активность заранее приготовленной суспензии гидроокиси железа, в свою очередь, зависит от возраста суспензии. Наиболее активна свежеприготовленная суспензия, со временем ее активность уменьшается, что связано несомненно с уменьшением степени дисперсности («старение»).

Интересна еще одна аналогия с никелевым катализатором. Гидроокись железа теряет свои каталитические свойства, если в растворе гипохлорита имеется избыток твердой гидроокиси кальция, т. е. осадок $Ca(OH)_2$. Это следует объяснять образованием на поверхности последнего каталитически инактивного феррита кальция. Поэтому все основные опыты проводились нами с отфильтрованными от избытка $Ca(OH)_2$ растворами гипохлорита.

Целый ряд добавок не вызывает практически никакого сдвига каталитического действия железа, по меньшей мере, в том случае, если количество добавки не превышает или лишь незначительно превышает количество катализатора. Такими инертными добавками являются соединения Mn, Bi, Pb, Cr, Mo, W, Se, Mn, B. Заметим, что некоторые из этих элементов (Bi, Pb, W) оказывают, однако, как уже упоминалось, ингибиторное действие на кобальтовый и никелевый катализаторы.

Некоторые вещества усиливают каталитическое действие железа, т. е. являются промоторами (табл. 4).

Таблица 4

**Влияние добавок-промоторов на каталитическое действие $Fe(OH)_3$. Катализатор введен в виде $Fe_2(SO_4)_3$. Начальная концентрация 0,146 г-моль/л $Ca(OCl)_2$. Количество катализатора $3{,}85 \cdot 10^{-3}$ г-моль/л. Продолжительность опытов 17,3 часа**

| Добавка | Количество добавки г-моль/л·10⁵ | % разложения | Добавка | Количество добавки г-моль/л·10⁵ | % разложения |
|---|---|---|---|---|---|
| — | — | 58,3 | $TiO_2$ | 21 | 16,8 |
| $CdCl_2$ | 22 | 69,6 | $TiO_2$ | 63 | 65,0 |
| $CdCl_2$ | 66 | 77,0 | $SrCl_2$ | 300 | 67,7 |
| $SnCl_2$ | 21 | 69,0 | $BaCl_2$ | 100 | 69,2 |
| $SnCl_2$ | 63 | 73,3 | $BaCl_2$ | 300 | 72,2 |
| $Ce(NO_3)_3$ | 20 | 69,4 | —* | — | 68,6 |
| $Ce(NO_3)_3$ | 60 | 72,7 | $Al(OH)_3$* | 100 | 76,7 |
| $ZrO(NO_3)_2$ | 30 | 66,0 | $Al(OH)_3$* | 300 | 81,5 |
| $ZrO(NO_3)_2$ | 40 | 70,8 | | | |

* У последних трех продолжительность опыта 21,3 часа.

Наибольший же интерес представляют добавки, ослабляющие каталитическое действие железа, т. е. ингибиторы. Наши опыты полностью подтвердили литературные данные [4] о ингибиторных свойствах мышьяка и цинка. Результаты опытов (табл. 5) показывают, что ингибиторное действие мышьяка приблизительно пропорционально его количеству.

Таблица 5

**Ингибиторное действие соединений As и Zn. Начальная концентрация 0,146 г-мол. б/л $Ca(OCl)_2$. Количество катализатора $3,85 \cdot 10^{-3}$ г-мол. б/л**

| Катализатор введен в виде | Продолжительность опыта в часах | Добавка | Количество добавки г-мол б/л·$10^5$ | % разложения |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 25 | — | — | 71,6 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 25 | $Ca_3(AsO_4)_2$ | 13 | 59,0 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 25 | $Ca_3(AsO_4)_2$ | 26 | 43,9 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 25 | $Ca_3(AsO_4)_2$ | 39 | 30,8 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | — | — | 85 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $Ca_3(AsO_4)_2$ | 5 | 71,4 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $Ca_3(AsO_4)_2$ | 15 | 59,1 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 21,3 | — | — | 70,7 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 21,3 | $Zn(OH)_2$ | 91 | 61,1 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 21,3 | $Zn(OH)_2$ | 182 | 38,1 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 21,3 | $Zn(OH)_2$ | 273 | 28,3 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | — | — | 80 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $Zn(OH)_2$ | 86 | 51,2 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $Zn(OH)_2$ | 172 | 43,5 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $Zn(OH)_2$ | 258 | 39,0 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $Zn(OH)_2$ | 91 | 63,9 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $Zn(OH)_2$ | 182 | 64,0 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $Zn(OH)_2$ | 273 | 63,0 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $ZnO$ сусп. | 91 | 81,5 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $ZnO$ сусп. | 273 | 79,3 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $ZnCO_3$ сусп. | 92 | 72,8 |
| $Fe(OH)_3$ сусп. | 21 | $ZnCO_3$ сусп. | 276 | 75,3 |

При соотношении As : Fe≈1 : 5 (табл. 5) скорость разложения гипохлорита замедляется более чем вдвое.

В отношении цинка следует отметить, что активным цинковым ингибитором является лишь его гидроокись. Это связано, несомненно, с ее коллоидными свойствами, которые, однако, обуславливают также сравнительно быструю дезактивацию препаратов $Zn(OH)_2$ — старение коллоида приводит к утрате ингибиторного действия. Так, в опытах 16—18 (табл. 5) была применена суспензия $Zn(OH)_2$, выдержанная около полугода в комнатных условиях; характерно, что ингибиторная активность состарившейся гидроокиси цинка почти не зависит от ее концентрации. Препараты цинка, не обладающие ясно выраженными коллоидными свойствами, как, например, суспензии ZnO и $ZnCO_3$, ингибиторной активности практически не проявляют.

Весьма значительное ингибиторное действие на разложение гипохлорита в присутствии $Fe(OH)_3$ проявляют суспензии кремневой кислоты. Поскольку это свойство кремневой кислоты в литературе до сих пор не описано, мы посвятили его изучению большое число опытов, примерные данные которых приведены в табл. 6.

Из этих данных видно, что ингибиторное действие проявляют все препараты $SiO_2$, обладающие свойствами коллоидных растворов. Не обладающие этими свойствами суспензии молотого песка или трепела ингибиторного эффекта практически не оказывают.

Наши опыты показывают также, что ингибиторная активность $SiO_2$ растет с увеличением ее концентрации. При молярном соотношении $Fe(OH)_3 : SiO_2 \approx 1 : 1,1$ каталитическое действие железа почти исчезает (опыты 8, 11, 17, 22). Уменьшение количества кремния до соотношения $Fe(OH)_3 : SiO_2 \approx 40 : 1$ приводит к резким колебаниям ингибиторного

Таблица 6

**Ингибиторное действие препаратов $SiO_2$. Начальная концентрация 0,1458 г-моль/л $Ca(OCl)_2$. Катализатор — суспензия $Fe(OH)_3$ $3,85 \cdot 10^{-3}$ г-моль/л**

| Добавка | Количество добавки г-моль/л·$10^4$ | % разложения после 21 часа |
|---|---|---|
| Суспензия ангидрида кремневой кислоты фирмы «Шеринг — Кальбаум» | — | 85 |
| | 5,5 | 62,7 |
| | 11 | 34,5—47,4 |
| | 16,5 | 28,1 |
| | 27 | 23,7 |
| | 81 | 20,1 |
| | 137 | 10,1 |
| | 411 | 2,5 |
| Суспензия технического порошкообразного силикагеля | 27 | 26,5 |
| | 137 | 8,0 |
| | 411 | 2,9 |
| Суспензия размолотого гранулированного силикагеля | 5,5 | 59,2 |
| | 11 | 36,3—45,3 |
| | 16,5 | 33,6 |
| | 27 | 26,6 |
| | 137 | 12,4 |
| | 411 | 3,5 |
| Суспензия $SiO_2 \cdot H_2O$, приготовленная из силиката калия (отмытая от $K^+$) | 5,5 | 54,6 |
| | 16,5 | 35,5 |
| | 27 | 34,2 |
| | 81 | 18,2 |
| | 411 | 3,4 |
| Суспензия молотого кварцевого песка | 137 | 81,5 |
| | 411 | 78,4 |
| Суспензия молотого брянского трепела | 137 | 83,8 |
| | 411 | 81,5 |

эффекта. Отсюда следует, что существует определенное минимальное соотношение концентрации ингибитора и катализатора, при котором активность последнего еще может быть резко снижена.

Ингибиторные свойства коллоидной кремневой кислоты легко объяснимы адсорбцией: частицы ингибитора заряжены отрицательно, частицы же гидроокиси железа — положительно; взаимодействие противоположно заряженных частиц ведет к резкому уменьшению активной поверхности катализатора.

В заключение заметим, что некоторые дополнительные добавки к кремневой кислоте [$Mg(OH)_2$, $CaSO_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$] на каталитическое действие гидроокиси железа заметного влияния не оказывают.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено каталитическое разложение чистого гипохлорита кальция в водном растворе под воздействием гидроокисей кобальта, никеля и железа с целым рядом ингибиторных и промоторных добавок.

2. Установлено сильное ингибиторное действие твердой фазы свободной гидроокиси кальция на каталитическую активность гидроокисей никеля и, особенно, железа.

3. Установлены сильные ингибиторные свойства препаратов кремневой кислоты на разложение гипохлорита кальция под воздействием гидроокиси железа.

Каунасский политехнический институт

Поступила 23.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. N. M. Bell, Zs. allg. anorg. Chem., 82, 145, 1913.
2. A. Howell, Proc. Roy. Soc., 104A, 135, 1924.
3. E. Chirnoaga, Journ. Chem. Soc., 1693, 1926.
4. А. П. Машовец, Труды VI всесоюзного менделеевского съезда, т. II, вып. 2, 245, 1935.
5. W. P. Digby, Trans. Farad. Soc., 1, 326, 1906.
6. М. Е. Позин, Журн. хим. пром., 13, 672, 1936.
7. H. J. Henk, Melliands Textilber., 18, 815, 1937.
8. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, Москва — Ленинград, 1947.
9. R. M. Chapin, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2211, 1934.
10. А. А. Васильев и Е. В. Штуцер, Журн. хим. пром., 9, 47, 1932.
11. Ф. Тредвел, Курс аналитической химии, т. II, кн. 1, Государственное научно-техническое издательство, Москва — Ленинград, 1931.

# К ТЕОРИИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

## III. ДИНАМИКА ИОННО-ОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ПРИ ВНУТРИДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ

*Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева и В. Й. Андреев*

Основные закономерности динамики сорбции были установлены Н. А. Шиловым [1]. М. М. Дубининым [2, 3] была выявлена связь констант уравнения Н. А. Шилова с физико-химическими постоянными, описывающими процесс сорбции слоем угля. В работах А. А. Жуховицкого, А. Н. Тихонова и др. [4, 5] проведено решение дифференциальных уравнений динамики сорбции при предположении, что кинетика сорбции определяется диффузией к частицам сорбента в потоке жидкости или газа. При этом было показано, что для достаточно больших времен уравнения динамики сорбции могут приводить к асимптотическим решениям, соответствующим параллельному переносу фронта сорбции. Позднее О. М. Тодесом и Я. М. Биксоном [6, 7] был проведен расчет длины работающего слоя сорбента при учете продольной диффузии для случая мгновенной кинетики, и сделана попытка приближенно учесть совместное влияние продольной и внешней диффузии. Далее в работе [7] принимается, что внутренняя диффузия в зернах сорбента может быть учтена введением добавочного диффузионного сопротивления.

Целью настоящей работы является рассмотрение динамики ионно-обменной сорбции в связи с развитыми Н. А. Шиловым представлениями о работе слоя сорбента в потоке, содержащем сорбируемое вещество.

Для ионно-обменной сорбции характерно, что соответствующим подбором обменивающихся ионов можно просто осуществить процессы с самыми разнообразными изотермами сорбции, а вариацией концентраций можно во много раз изменить коэффициенты сорбции и увеличить или снизить тем самым роль внешней диффузии в размытии фронта сорбции. Мы начнем наше рассмотрение в тех случаев, когда решающим фактором в кинетике сорбции является внутренняя диффузия в зернах сорбента (значительные концентрации растворов).

Ниже приведено решение уравнений динамики сорбции при внутридиффузионной кинетике, и результаты сопоставлены с полученными нами данными по динамике сорбции кальция катионитом в Н-форме, а также рассмотрены процессы регенерации катионитовых фильтров.

## ДИНАМИКА СОРБЦИИ ПРИ УЧЕТЕ ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ

Рассмотрим процесс сорбции колонкой, в которую с постоянной скоростью подается раствор сорбируемого вещества с концентрацией $c_0$. В частном случае наши выводы могут быть применены и к ионно-обменной колонке, в которую подается раствор электролита с концентрацией $c_0$. Коэффициент диффузии катионов в частицы ионита $D_a$, вообще говоря, зависит от концентрации ионов. Мы примем здесь, что величина $D_a$ может быть принята с достаточной точностью постоянной. Рассмотрим сначала упрощенную модель сорбента и примем, что зерна имеют форму пластинок толщиной $2\,l$. Этой моделью зерен в виде пластинок допустимо пользоваться, если в уравнениях динамики используются значения коэффициентов диффузии $D_a$, вычисленные из кинетических опытов в предположении той же модели. Уравнения динамики сорбции будут иметь сле-

дующий вид [8, 9]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_{\text{а}} \frac{\partial^2 a}{\partial y^2};$$

$$v \frac{\partial c}{\partial x} = S D_{\text{а}} \frac{\partial a}{\partial y} + D_{\text{пр}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \text{ при } y = 0;$$

$$-D_{\text{а}} \frac{\partial a}{\partial y} = \frac{D_{\text{р}}}{\delta} [c - \varphi(a)] \text{ при } y = 0; \tag{1}$$

$$\frac{\partial a}{\partial y} = 0 \text{ при } y = l,$$

где $a(t, x, y)$ — сорбция на 1 см$^3$ сорбента, $c(t, x)$ — концентрация, $t$ — время, $x$ — координата вдоль колонки, $y$ — расстояние от поверхности зерна, $v$ — скорость потока в см$^3$/сек. на 1 см$^2$ сечения, $D_{\text{а}}$ и $D_{\text{р}}$ — соответственно коэффициенты диффузии в зернах сорбента и в растворе, $D_{\text{пр}}$ — эффективный коэффициент продольной диффузии, $\delta$ — толщина диффузионной пленки, $S$ — удельная поверхность сорбента, равная $(1 - \varkappa)/l$, где $\varkappa$ — относительный объем, занятый раствором. Уравнение изотермы сорбции будет $a = f(c)$ или $c = \varphi(a)$. При выводе уравнений (1) предполагается, что $a \gg c$, и допускается, что влияние распределения скоростей в зернистом слое на динамику сорбции может трактоваться как добавочная продольная диффузия [10]. К уравнениям (1) должны быть добавлены следующие дополнительные условия:

$$a(0, x, y) = 0, \quad c(0, x) = 0, \quad c(t, 0) = c_0, \tag{2}$$

которые выражают, что при $t = 0$ сорбция и концентрация в колонке равны нулю, а на границе колонки при $x = 0$ в потоке поддерживается постоянная концентрация. Имея в виду асимптотическое решение, годное для больших времен, введем переменную

$$z = x - \alpha t, \tag{3}$$

где $\alpha$ — постоянная, подлежащая определению; $a$ и $c$ должны зависеть только от $Z$ и $y$. Таким образом из (1) получается

$$-\alpha \frac{\partial a}{\partial z} = D_{\text{а}} \frac{\partial^2 a}{\partial y^2}, \tag{4}$$

$$v \frac{\partial c}{\partial z} = S D_{\text{а}} \frac{\partial a}{\partial y} + D_{\text{пр}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \text{ при } y = 0.$$

В соответствии с (2) должны быть поставлены следующие граничные условия:

$$\begin{aligned} &\text{при } z = -\infty \quad c = c_0, \quad a = f(c_0), \quad c' = a' = 0, \\ &\text{при } z = +\infty \quad c = 0 \quad a = 0, \quad c' = a' = 0. \end{aligned} \tag{5}$$

Будем искать решения, пригодные для изотерм с небольшой кривизной.

Разлагая функцию $a(z, y)$ в ряд по степеням $y$, получим

$$a(z, y) = \sum \frac{1}{n!} y^n \frac{\partial^n a}{\partial y^n}.$$

Ограничиваясь четырьмя первыми членами разложения и используя (4), мы найдем

$$a(z, y) = a(z, 0) + \frac{v}{S D_{\text{а}}} y \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{D_{\text{пр}}}{S D_{\text{а}}} y \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\alpha}{D_{\text{а}}} \frac{y^2}{2} \frac{\partial a}{\partial z} -$$

$$- \frac{\alpha v}{S D_{\text{а}}^2} \frac{y^3}{6} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\alpha^2}{D_{\text{а}}^2} \frac{y^4}{24} \frac{\partial^2 a}{\partial z^2} + \ldots \tag{6}$$

Используем теперь условие симметрии $\frac{\partial a}{\partial y}=0$ при $y=l$ и примем при этом во внимание, что $S=\frac{1-\varkappa}{l}$, тогда получим

$$\frac{vl}{D_a}\frac{dc}{dz}-\frac{D_{пр}\,l}{D_a}\frac{d^2c}{dz^2}-\frac{\alpha l}{D_a}(1-\varkappa)\frac{da}{dz}-\frac{\alpha v l^3}{2D_a^2}\frac{d^2c}{dz^2}+\frac{\alpha^2 l^3}{6D_a^2}(1-\varkappa)\frac{d^2a}{dz^2}=0. \quad (7)$$

$a$ обозначает здесь величину сорбции на поверхности частиц сорбента, т. е. при $y=0$. Далее в силу (5) имеем

$$\frac{vl}{D_a}c-\frac{\alpha l}{D_a}(1-\varkappa)a-\left[\frac{D_{пр}\,l}{D_a}+\frac{\alpha v l^3}{2D_a^2}\right]\frac{dc}{dz}+\frac{\alpha^2 l^3}{6D_a^2}(1-\varkappa)\frac{da}{dz}=0. \quad (8)$$

Постоянная $\alpha$ определяется из условий (5):

$$\alpha=\frac{v}{\Gamma_0},\ \text{где}\ \Gamma_0=\frac{(1-\varkappa)\,a_0}{c_0}. \quad (9)$$

Далее должна быть установлена связь между функциями $a$ и $c$. Из уравнений (1) и (4), опуская вторые производные, находим

$$a=f(c)+\frac{v\delta}{D_p S}\frac{df(c)}{dc}\frac{dc}{dz}. \quad (10)$$

Подставив (10) в (8), получаем окончательное уравнение для распределения концентрации в колонке

$$vc-\frac{v}{\Gamma_0}(1-\varkappa)f(c)-\Gamma_0\left[K_1+\frac{3}{2}K_3\right]\frac{dc}{dz}-\left[K_2-\frac{1}{2}K_3\right](1-\varkappa)\frac{df(c)}{dz}=0,$$

где

$$K_1=\frac{D_{пр}}{\Gamma_0},\quad K_2=\frac{v^2\delta}{D_p\Gamma_0 S},\quad K_3=\frac{1}{3}\frac{v^2 l^2}{\Gamma_0^2 D_a}. \quad (11)$$

Следует отметить, что величины $K_1$, $K_2$, $K_3$ в теории хроматографии при линейной изотерме сорбции [9] являются аналогами коэффициента диффузии в том смысле, что квадрат ширины хроматографической зоны определяется соотношением

$$\overline{(\Delta x)^2}=2(K_1+K_2+K_3)t.$$

В данном случае в коэффициенты $K_i$ входит средний коэффициент сорбции $\Gamma_0$, соответствующий исходной концентрации $c_0$.

Сходным образом может быть решена поставленная задача и для более совершенной модели — частиц в форме шариков. Уравнения динамики сорбции в приближении, не учитывающем падения концентрации на длине порядка радиуса зерен, будут иметь вид:

$$\frac{\partial ar}{\partial t}=D_a\frac{\partial^2 ar}{\partial r^2},$$

$$v\frac{\partial c}{\partial x}=-SD_a\frac{\partial a}{\partial r}+D_{пр}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\ \text{при}\ r=R, \quad (12)$$

$$D_a\frac{\partial a}{\partial r}=\frac{D_p}{\delta}[c-\varphi(a)]\qquad \text{при}\ r=R.$$

Здесь $r$ — расстояние от центра частицы до рассматриваемой точки, $R$ — радиус частиц, остальные обозначения прежние. Поверхность сорбента на 1 см³ $S$ в данном случае равна $3(1-\varkappa)/R$.

Вводим попрежнему переменную $z = x - \alpha t$, тогда первые два уравнения (12) переписываются

$$-\alpha \frac{\partial ar}{\partial z} = D_{\text{а}} \frac{\partial^2 ar}{\partial r^2},$$

$$v \frac{\partial c}{\partial z} = -SD_{\text{а}} \frac{\partial a}{\partial r} + D_{\text{пр}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \text{при } r = R. \tag{13}$$

Разложим функцию $a(z, r)r$ в ряд

$$a(z, r)r = \sum \frac{1}{n!} \frac{\partial^n ar}{\partial r^n} (r - R)^n,$$

ограничиваясь шестью членами. Если далее использовать условия (13) и положить $r = 0$, то, учитывая (5), получим

$$vc - \alpha(1 - \varkappa)a - \left[D_{\text{пр}} + \frac{1}{6} \frac{R^2 v^2}{\Gamma_0 D_{\text{а}}}\right] \frac{dc}{dz} + \frac{1}{10} \frac{R^2 v^2}{\Gamma_0^2 D_{\text{а}}} (1 - \varkappa) \frac{da}{dz} = 0 \tag{14}$$

Так как концентрация $c$ и сорбция на поверхности частицы $a(R)$ попрежнему связаны соотношением (10), окончательно находим

$$vc - \frac{v}{\Gamma_0}(1 - \varkappa) f(c) - \Gamma_0 \left[K_1 + \frac{5}{2} K_3\right] \frac{dc}{dz} - \left[K_2 - \frac{3}{2} K_3\right](1 - \varkappa) \frac{df(c)}{dz} = 0, \tag{15}$$

где

$$K_3 = \frac{1}{15} \frac{R^2 v^2}{\Gamma_0^2 D_{\text{а}}}, \tag{16}$$

а $K_1$ и $K_2$ имеют прежнее значение. Можно показать, что и при этой модели величина $K_3$ также связана с теорией хроматографии при внутридиффузионной кинетике, как и в рассмотренном выше случае [11]. Заметим, что в уравнениях (6)—(11) нами были опущены высшие производные. Это допустимо для достаточно размытого фронта сорбции. Для фронта с резким обрывом необходим учет высших членов и наши уравнения оказываются уже неточными.

Далее мы ограничимся случаями, когда $K_2 = 0$, что соответствует описанным в данной работе динамическим опытам.

Распределение концентрации и адсорбции по длине работающей колонки легко может быть найдено интегрированием уравнения (10) или (15), если только известно уравнение изотермы сорбции. Мы рассмотрим далее динамику сорбции при лэнгмюровской изотерме сорбции:

$$(1 - \varkappa) a = \frac{\Gamma c}{1 + bc}. \tag{17}$$

Как известно, это уравнение в первом приближении может описывать и ионно-обменное равновесие. Полагая, что ионный обмен описывается законом действующих масс в концентрациях

$$\frac{a_1}{(A - a_1)} \cdot \frac{(C - c_1)}{c_1} = K_{\text{р}}, \tag{18}$$

где $a_1$ и $c_1$ — сорбция и концентрация рассматриваемых ионов, $A$ — емкость сорбента, $C$ — общая концентрация раствора, мы получим для ионов (1):

$$\frac{\Gamma_1}{1 - \varkappa} = \frac{A}{C} K_{\text{р}}, \quad b_1 = \frac{K_{\text{р}} - 1}{C} \tag{19}$$

и для ионов (2)

$$\frac{\Gamma_2}{1-\varkappa}=\frac{A}{C}\frac{1}{K_p},\quad b_2=\frac{\frac{1}{K_p}-1}{C}. \tag{19}$$

Таким образом, если изотерма адсорбции для ионов (1) выпуклая, то для ионов (2) она будет вогнутой.

Интегрирования уравнений (11) или (15) для изотермы сорбции (17) дает распределение концентрации ионов (1) по работающей колонке:

$$vz=\frac{(K_1+K_3)\Gamma_0}{1-\sigma}[-\sigma\ln c+\ln(1-\sigma-\sigma bc)]+B\Gamma_0\ln\left(\frac{c}{\sigma(1+bc)}-c\right)+\text{const}$$

где

$$\sigma=\frac{\Gamma_0}{\Gamma}=\frac{1}{1+bc_0}=\frac{1}{K_p},$$

$$B=\frac{1}{2}K_3\text{ — пластинки,}$$

$$B=\frac{3}{2}K_3\text{ — шарики.} \tag{20}$$

Константа интегрирования может быть определена, если удовлетворить в интегральной форме начальным условиям (2). Для наших целей, однако, в этом нет надобности, так как мы ограничимся менее детальным описанием фронта сорбции, определив лишь величину размытия фронта во времени. При $K_1=0$ асимптотическое решение уравнений динамики сорбции дает нам непосредственно форму выходной кривой. Уравнение выходной кривой, очевидно, будет $c(L,t)$, где $L$ — длина колонки. Размытие фронта во времени $\tau$ может быть определено как время, прошедшее от появления в выходящем растворе концентрации $\varepsilon$ до достижения концентрации $c_0-\varepsilon$, где $c_0$ — исходная концентрация, а $\varepsilon$ — определенная малая концентрация, соответствующая наступлению проскока. Потеря времени защитного действия равна приблизительно половине $\tau$. Теоретически $\tau$ может быть вычислено следующим образом.

Из уравнения (20) может быть определена длина работающего слоя $h$, т. е. расстояние, на протяжении которого средние по объему чистицы сорбции изменяются от $\frac{a_0}{c_0}\varepsilon$ до $a_0\left(1-\frac{\varepsilon}{c_0}\right)$, а концентрация соответственно от $\varepsilon$ до $c_0-\varepsilon$. Зная $h$ легко определить $\tau$

$$\tau=\frac{h\Gamma_0}{v}.$$

Во втором предельном случае при $K_1\neq 0$, но $K_2=K_3=0$ выходная кривая, строго говоря, вообще не может быть получена из рассмотренного решения задачи, соответствующего бесконечно длинной колонке, так как при этом необходимо учесть граничные условия на конце ее. По этой причине применение полученных выше результатов для бесконечно длинных колонок при $K_1\neq 0$, $K_2\neq 0$, $K_3\neq 0$ к вычислению выходных кривых или размытию фронта на выходе сопряжено с некоторой неточностью.

При сопоставлении теоретических формул с экспериментальными данными необходимо также иметь в виду, что частично размытие фронта может быть связано с условиями перемешивания на выходе из колонки или эффектами у стенок.

Имея в виду вышеизложенное, найдем теперь величины $h$ и $\tau$. Из (20) при $K_2=0$ следует

$$vh=v\int\limits_{c_0-\varepsilon}^{\varepsilon}dz=\Gamma_0\frac{K_1+K_3}{v}\frac{1+\delta}{1-\sigma}\ln\frac{c_0}{\varepsilon}+\frac{B\Gamma_0}{v}\ln\frac{1}{\sigma\left(1+\frac{1-\sigma}{\sigma}\frac{\varepsilon}{c_0}\right)}$$

и (21)

$$\tau = \frac{\Gamma_0^2}{v^2}(K_1 + K_3)\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\ln\frac{c_0}{\varepsilon} + \frac{B\Gamma_0^2}{v^2}\ln\frac{1}{\sigma\left(1+\frac{1-\sigma}{\sigma}\frac{\varepsilon}{c_0}\right)}.$$

Так как из соображений размерности и опытных данных можно принять $D_{\text{пр}} - \alpha v R$ ($\alpha$ — постоянная), то отсюда следует

$$\tau = \frac{\alpha R\Gamma_0}{v}\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\ln\frac{c_0}{\varepsilon} + \frac{1}{15}\frac{R^2}{D_a}\left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\ln\frac{c_0}{\varepsilon} + \frac{3}{2}\ln\frac{1}{\sigma\left(1+\frac{1-\sigma}{\sigma}\frac{\varepsilon}{c_0}\right)}\right). \quad (22)$$

Таким образом $\tau$ слагается из двух членов: первый пропорционален $1/v$, второй не зависит от скорости. Гидродинамические факторы, эквивалентные продольной диффузии, имеют существенное значение при малых скоростях. При этом величина $\tau$ пропорциональна первой степени радиуса частиц.

При больших скоростях, когда размытие фронта определяется главным образом внутренней диффузией, размеры зерен оказывают более существенное влияние. В этом случае $\tau$ пропорционально квадрату радиуса частиц.

При $\sigma = 1$, что соответствует линейной изотерме сорбции, величины $h$ и $\tau$ обращаются в бесконечность. Это показывает, что размытие фронта бесконечно растет со временем. При $\sigma > 1$ $h$ и $\tau$ отрицательны, т. е. не имеют физического смысла. Таким образом параллельный перенос в случае ионно-обменной динамики может осуществляться лишь при $K_p > 1$. (величина $K_p$ определяется уравнением (18)).

Полученное нами уравнение (20) отличается от соответствующего уравнения работ [6,7] вторым слагаемым, увеличающим $\tau$. В пределе, когда $\sigma \to 0$ из (21) при $K_1 = 0$, мы получим

$$\tau = \frac{R^2}{15D_a}\left(1 + \frac{3}{2}\right)\ln\frac{c_0}{\varepsilon}, \quad (23)$$

Таким образом учет второго слагаемого повышает $\tau$ в 2,5 раза. Можно показать, что второй член уравнения (21) качественно правильно передает увеличение $\tau$ с понижением $\sigma$, но приводит в рассмотренном приближении при малых $\sigma$ к слишком завышенным значениям величины $\tau$.

Случай $\sigma \to 0$ соответствует очень крутому начальному участку изотермы сорбции и быстрому достижению предельной сорбции $a_0$. По мере нарастания концентрации сорбция на поверхности частицы при этом практически постоянна, и скорость отработки зерна, а следовательно, и $\tau$ легко может быть вычислена. При этом $\tau = T$, где $T$ — время, необходимое, чтобы средняя по объему сорбция увеличилась от $\varepsilon_a$ до $a_0 - \varepsilon_a$ при условии, что поверхностная сорбция поддерживается все время постоянной. Имея в виду, что в динамических условиях $\frac{a_0}{\varepsilon_a} = \frac{c_0}{\varepsilon}$ легко получить [12]

$$\tau = T \approx \frac{R_2}{15D_a}\frac{15}{\pi^2}\left(\ln\frac{c_0}{\varepsilon} + \ln\frac{6}{\pi^2}\right). \quad (24)$$

Таким образом более точный расчет для $\sigma \to 0$ увеличивает значение $\tau$, даваемое первым слагаемым (22), приблизительно в 1,5 раза. Для получения более точных значений $\tau$ необходимо учесть в исходном уравнении (15) высшие производные.

## ДИНАМИКА СОРБЦИИ ПРИ КИНЕТИКЕ, ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ СКОРОСТЬЮ РЕАКЦИИ

Рассмотрим теперь динамику сорбции в том случае, когда кинетика обмена определяется скоростью химической реакции. Уравнения динамики сорбции в этом случме при $a \gg c$ будут

$$(1-\varkappa)\frac{\partial a}{\partial t} = -v\frac{\partial c}{\partial x},$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = k_1 c(A-a) - k_2 a(C-c). \tag{25}$$

Введя новую переменную $z = x - \alpha t$, найдем

$$-\alpha(1-\varkappa)\frac{\partial a}{\partial z} = -v\frac{dc}{dz}, \text{ т. е. } (1-\varkappa)a = \frac{v}{\alpha}c + \text{const} \tag{26}$$

$$-\alpha\frac{da}{dz} = k_1 c(A-a) - k_2 a(C-c).$$

Из (25) следует пропорциональность величин $a$ и $c$. Поэтому величина $\tau$ может быть вычислена как по уравнению для сорбции, так и по уравнению для концентрации.

К (26) попрежнему должны быть добавлены граничные условия (5). Очевидно что постоянная const в (26) должна быть выбрана равной нулю. Таким образом получаем

$$-\frac{v}{1-\varkappa}\frac{dc}{dz} = k_1 c\left(A - \frac{v}{\alpha(1-\varkappa)}c\right) - k_2\frac{v}{\alpha(1-\varkappa)}c(C-c), \tag{27}$$

при этом $\alpha$ определяется условием

$$\frac{v}{(1-\varkappa)\alpha} = \frac{a_0}{c_0}. \tag{28}$$

Интегрирование (22) дает

$$-z = \frac{v}{(1-\varkappa)E}(\ln c - \ln(E+Fc)),$$

$$h = \frac{v}{(1-\varkappa)E}\ln\frac{c_0 E}{\varepsilon(E+Fc_0)}, \tag{29}$$

где

$$E = k_1 A - k_2\frac{a_0}{c_0}C = k_2\left[K_p A - \frac{a_0}{c_0}C\right],$$

$$F = \frac{a_0}{c_0}(k_2 - k_1) - \frac{a_0}{c_0}k_2[1-K_p].$$

$\varepsilon$ обозначает здесь концентрацию в колонке, соответствующую наступлению проскока.

В этом случае, поскольку мы пренебрегаем гидродинамическими факторами и продольной диффузией, $\tau$ не зависит от скорости и дробления сорбента. Как и в рассмотренном выше случае при $K = 1$, параллельный перенос отсутствует.

Как мы видим, при вытеснении менее сорбируемого иона более сорбируемым ионом размытие фронта сорбции определяется кинетическими характеристиками: коэффициентами диффузии или скоростями обмена. Равновесная теория хромотографии (без учета продольной диффузии) привела бы в этом случае к сохранению первоначального распределения концентрации во фронте, в частности к сохранению первоначального распределения с резким обрывом концентрации от $c_0$ до нуля.

В случае вытеснения более сорбируемого иона менее сорбируемым (вогнутая изотерма по входящему иону) размытие фронта будет увели

чиваться даже в рамках равновесной теории хроматографии. В приближении этой теории величина $h$ будет пропорциональна времени или пути, пройденному фронтом, при этом $h$ будет при прочих равных условиях тем более, чем больше $1-K_p$. Можно предполагать, что при достаточно больших отклонениях константы равновесия $K_p$ от единицы кинетические факторы не будут играть особенно большой роли, и на опыте будет наблюдаться приблизительная пропорциональность $h$ и $t$. С этой точки зрения следует ожидать, что при вытеснении сильно сорбируемого иона слабо сорбируемым, такие кинетические факторы, как скорость потока, коэффициенты диффузии, будут играть значительно меньшую роль, чем в обратном случае.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ИОННО-ОБМЕННОЙ СОРБЦИИ

В предварительных опытах была исследована динамика поглощения натрия и кальция из водных растворов катионитом, находящимся в водородной форме. Было установлено, что в случае кальция размытие фронта не зависит от длины колонки, если последняя превосходит 10—20 см. В случае, натрия, наоборт, благодаря тому, что изотерма сорбции близка к линейной, размытие растет с увеличением длины. Так, при увеличении длины колонки от 40 до 80 см размытие фронта вырастает примерно в 2 раза.

Дальнейшее исследование динамики ионно-обменной сорбции проводилось нами на примере поглощения кальция слоем катионита марки КУ-2, находящегося первоначально в водородной форме и на процессе регенерации, когда кальций вытеснялся водородом соляной кислоты. Двум этим процессам, как мы увидим ниже, соответствуют существенно различные формы изотермы сорбции входящих в колонку ионов. В случае поглощения кальция изотерма сорбции по входящему в колонку иону — выпуклая, в случае же поглощения водорода, т. е. десорбции кальция, изотерма по входящему иону — вогнутая.

Для того чтобы полнее проследить влияние изотермы сорбции на динамику ионного обмена, были проведены также опыты по поглощению раствора хлористого кальция, меченного радиоактивным изотопом Ca*, колонкой со смолой, находящейся в Ca-форме (без Ca*). Последний случай соответствовал линейной изотерме адсорбции.

Для сопоставления экспериментальных данных с теорией необходимо было снять изотерму сорбции обмена $Ca^{\cdot\cdot}$— $H^{\cdot}$ и провести измерение коэффициентов диффузии для концентраций, соответствующих динамическим опытам.

### Изотерма сорбции

Статические опыты проводились следующим образом. Различные навески смолы, находящиеся в H-форме, помещались в ампулы, туда же заливались определенные объемы раствора хлористого кальция с концентрацией 0,62 $N$. В ряде опытов равновесие исследовалось введением смолы в кальциевой форме в раствор соляной кислоты той же нормальности. Ампулы запаивались и взбалтывались в течение 7—8 час. Затем смола отфильтровывалась на стеклянном фильтре, определялась концентрация $Ca^{\cdot\cdot}$ и $H^{\cdot}$ в растворе и количество кальция, сорбированного навеской смолы. Для определения количества кальция в смоле последний десорбировался соляной кислотой, после чего определялось содержание кальция в фильтрате. Концентрация кальция определялась двумя аналитическими методами — методом Фольгарда и перманганатометрическим, а также оптическим — на интерферометре. Концентрация ионов водорода определялась титрованием раствором едкой щелочи в присутствии метилоранжа.

Для определения содержания кальция в растворе оптическим методом раствор упаривался досуха до полного удаления HCl на водяной бане, после чего осадок растворялся в определенном объеме воды и раствор измерялся на интерферометре, который был предварительно откалиброван по растворам хлористого кальция известной концентрации.

Результаты исследования ионно-обменного равновесия показаны на рис. 1. По оси абсцисс отложены значения равновесной концентрации в грамм-эквивалентах на литр раствора, по оси ординат отложена сорбция смолой, выраженная в миллиграмм-эквивалентах на грамм сухой смолы. Из рис. 1 видно, что изотерма сорбции $Ca^{\cdot\cdot}$ в водороде является выпук-

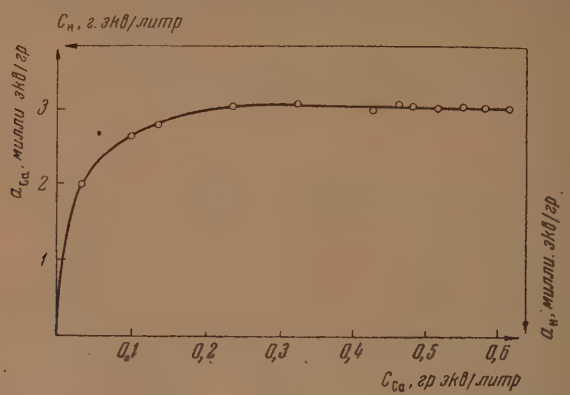



Рис. 1

лой. В первом приближении она представляет собой изотерму сорбции Лэнгмюра, так как обратная величина адсорбции в значительной области концентраций есть линейная функция обратной величины концентрации. Поскольку нормальности растворов, соответствующие любой точке изотермы, постоянны, кривая на рис. 1 выражает также изотерму адсорбции ионов водорода. Изотерма адсорбции ионов $H^{\cdot}$ является, очевидно, вогнутой.

## Кинетика обмена

Для теоретического расчета выходных кривых, как было показано выше, необходимо знать кинетику процесса ионного обмена. Ионный обмен кальций — водород подчиняется диффузионной кинетике. Коэффициенты диффузии ионов, вообще говоря, зависят от соотношения концентрации ионов кальция и водорода в смоле. Нами было выполнено измерение коэффициента диффузии микрокомпоненты кальция в смоле, находящейся в водородной форме, и коэффициента самодиффузии кальция в смоле, находящейся в Са-форме.

Для измерения была использована смола того же дробления, что и в динамических опытах, т. е. со средним радиусом частиц 0,021 см. Перед опытами со смолой было проведено несколько циклов: водород — кальций.

Измерения коэффициентов диффузии проводились по методу десорбции с применением радиоактивного кальция. Для этого ряд одинаковых навесок смолы в количестве 50 мг заливался раствором, содержащим радиоактивный изотоп и оставлялся на сутки для установления равновесия. После этого одну из навесок смолы отфильтровывали, промывали многократно водой, высушивали в сушильном шкафу и растворяли при кипячении в 20% перекиси водорода с прибавлением небольшого количества концентрированной азотной кислоты. Растворенная смола доводилась до объема 5 см³. Затем 0,2 см³ раствора брали в металлическую кювету, и активность пробы измеряли на торцевом счетчике со слюдяным окошком. Таким образом была определена исходная активность взятых навесок смолы.

Далее каждая из оставшихся навесок смолы десорбировалась в сильном потоке раствора (HCl или $CaCl_2$) и после этого остаточная активность определялась вышеописанным методом.

Десорбция осуществлялась в приборе типа, описанного в [12]. Коэффициенты диффузии вычислялись по потере активности за время десорбции при помощи таблиц, приведенных в работе [12]. В опытах по определению коэффициента самодиффузии исходная смола была в кальциевой форме, в опытах по определению коэффициента диффузии в водородной форме с микрокомпонентом — $Ca^{*}$.

Таблица 1*

**Кинетика десорбции Ca* из смолы в водородной форме при промывании раствором HCl 0,61 *N***

| Время контакта сек. | Активность пробы смолы $A_t$ | $\frac{A_0 - A_t}{A_0}$ | Коэффициент диффузии $D$, см²/сек. |
|---|---|---|---|
| 9 | 521 | 0 | — |
| 10 | 389 | 0,25 | $0,34 \cdot 10^{-6}$ |
| 25 | 255 | 0,51 | $0,45 \cdot 10^{-6}$ |
| 60 | 162 | 0,69 | $0,49 \cdot 10^{-6}$ |
| | | | Среднее $D = 0,43 \cdot 10^{-6}$ см²/сек |

Таблица 2*

**Кинетика десорбции Ca* из смолы в кальциевой форме при промывании раствором $CaCl_2$ 0,61 *N***

| Время контакта | Активность пробы $A_t$ | $\frac{A_0 - A_t}{A_0}$ | Коэффициент диффузии $D$, см²/сек |
|---|---|---|---|
| 0 | 108 | 0 | — |
| 40 | 72 | 0,33 | $0,13 \cdot 10^{-6}$ |
| 60 | 57 | 0,47 | $0,18 \cdot 10^{-6}$ |
| 180 | 32 | 0,70 | $0,18 \cdot 10^{-6}$ |
| 600 | 7 | 0,94 | $0,17 \cdot 10^{-6}$ |
| | | | Среднее $D = 0,16 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. |

* При расчетах принято, что квадрат радиуса частиц смолы $R^2$ равен $4,4 \cdot 10^{-4}$ см². Данное значение определения размера частиц было получено при помощи микроскопа.

Из табл. 1 и 2 мы видим, что ион кальция в смоле, находящейся в водородной форме, диффундирует быстрее, чем в смоле, находящейся в кальциевой форме. Для дальнейшего сопоставления результатов динамических опытов с теорией мы принимаем, что процесс обмена водорода смолы на кальций может быть описан средним значением коэффициента диффузии $\overline{D} = 0,3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек.

## Динамика поглощения кальция

Опыты по динамике поглощения кальция смолой в водродной форме проводились с 0,64 *N* раствором $CaCl_2$. В работе использовались стеклянные колонки различной длины (от 10 до 80 см) с внутренним диаметром 14 мм. Колонки наполнялись смолой. Статические и динамические опыты проводились со смолой одного и того же зернения. Каждая колонка была снабжена внешней рубашкой, которая служила для термостатирования. Подача растворов в колонки осуществлялась снизу вверх. Скорости подачи растворов регулировались реометрами. Выходные кривые получались путем последовательного отбора проб определенного объема и измерения концентрации ионов водорода и кальция в них. Аналитическая методика применялась та же, что и в статических опытах.

Было замечено, что первоначально сферические частицы катионита после ряда циклов водород — кальций испытывают сильную деформацию и расщепляются. С другой стороны, предварительные динамические опыты показали, что колонки с новой смолой в водородной форме давали большее размытие фронта сорбции, чем в последующих опытах. По этой причине окончательные опыты проводились со смолой, прошедшей несколько циклов.

Для выяснения вопроса о минимальной длине, необходимой для фор мирования стационарного фронта, были поставлены опыты по поглощени кальция в колонках разной длины. Опыты проводились при скорост 2,5 см³/мин. Результаты опытов приведены на рис. 2, где по оси абсцис

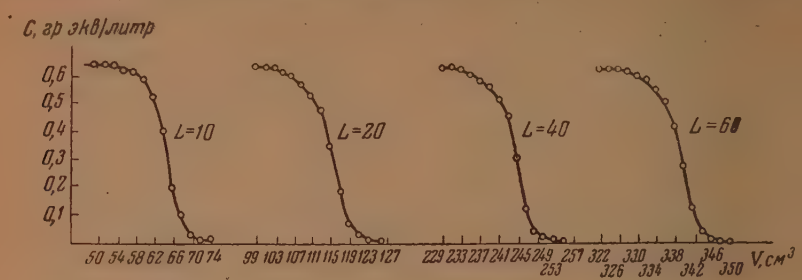



Рис. 2

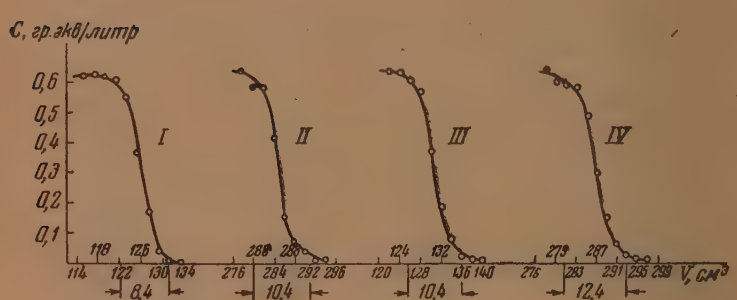



Рис. 3. $I$ — $U = 1{,}10$ см³/мин.; $II$ — $U = 1{,}30$ см³/мин.; $III$ — $U = 1{,}47$ см³/мин.; $IV$ — $U = 3{,}00$ см³/мин.

Рис. 4. $I$ — $U = 10{,}9$ см³/мин.; $II$ — $U = 14{,}0$ см³/мин.; $III$ — $U = 28{,}0$ см³/мин.; $IV$ — $U = 30{,}0$ см³/мин.; $V$ — $U = 22{,}2$ см³/мин.

отложен объем прошедшего через колонку раствора, а по оси ординат — соответствующие концентрации кальция. Из рис. 2 видно, что уже в колонке длиной 10 см практически заканчивается формирование стацио нарного фронта, и далее наблюдается его параллельный перенос.

Исследование влияния скорости потока того же раствора хлористо кальция на размытие фронта сорбции проводилось на тех же колонках Скорости варьировались от 2,5 до 30 см³/мин. На рис. 3 дан выходные кривые для скоростей до 3,0 см³/мин., полученные на колонка разной длины. На рис. 4 даны выходные кривые для больших скоростей

Из сопоставления рисунков видно, что увеличение скорости приводит к существенному увеличению размытия фронта сорбции.

Результаты всех опытов по исследованию влияния скорости на размытие фронта сопоставлены на рис. 5, на котором дана зависимость размытия фронта $v$ от скорости $u$. Размытие фронта мы определяем как объем, необходимый для изменения концентрации кальция от 3% максимального значения до 97%. Мы видим, что величина $v$ является линейной функцией скорости потока. Отрезок, отсекаемый на оси ординат при скорости, равной нулю, можно интерпретировать, как размытие в условиях равновесной динамики, и, следовательно, эта часть размытия фронта связана с влиянием эффективной продольной диффузии, а также эффектами на стенке и концевыми эффектами. Наклон прямой на рис. 5 должен тогда определяться влиянием кинетики сорбции, в нашем случае главным образом внутренней диффузией в зернах сорбента.

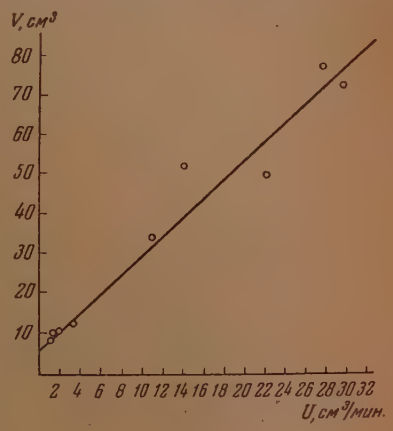



Рис. 5

## Динамика обмена кальция на водород

Десорбция кальция (регенерация колонки) осуществлялась раствором соляной кислоты той же концентрации (0,64 $N$). Опыты по десорбции кальция проводились при скоростях до 10 см³/мин. Концентрация соляной кислоты в отбираемых пробах определялась титрованием, как и в предыдущих опытах. На рис. 6 показаны выходные кривые для колонок различной длины. Как видно из рисунка, при регенерации соляной кислотой

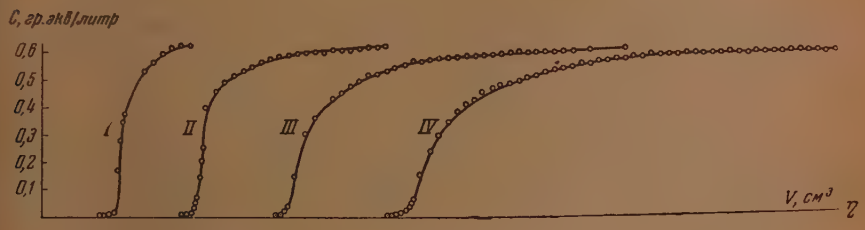



Рис. 6. $I - L \approx 10$ см; $II - L \approx 20$ см; $III - L \approx 40$ см; $IV - L \approx 60$ см

катионита, находящегося в кальциевой форме, параллельный перенос фронта сорбции отсутствует. В этом случае имеет место размытие фронта, приблизительно пропорциональное длине слоя катионита* и практически не зависящее от скоростей (рис. 7). Последнее обстоятельство, повидимому, связано с тем, что процессам обмена сорбированного кальция на водород соответствует сильно вогнутая изотерма сорбции входящего в колонку иона, т. е. водорода. Такая изотерма вызывает столь сильное размы-

* При переходе смолы от кальциевой формы к водородной объем ее увеличивается (приблизительно на 10%).

тие фронта, что роль внутренней диффузии становится практически незначительной. Это обстоятельство имеет очень существенное значение для понимания процесса регенерации катионитовых фильтров кислотой.

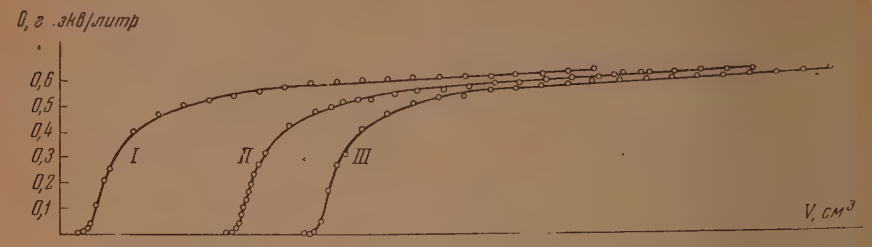



Рис. 7. $I - U = 2{,}5$ см³/мин. $II - U = 5$ см³/мин.; $III - U = 10$ см³/мин.; длина колонки 20 см

## Динамика сорбции радиоактивного кальция катионитом в кальциевой форме

Нами было исследовано поглощение радиоактивного кальция, находящегося в $1N$ растворе $CaCl_2$, той же смолой, находящейся в кальциевой форме (без активного изотопа). Концентрация радиоактивного кальция определялась при помощи торцевого счетчика, для чего в чашечки

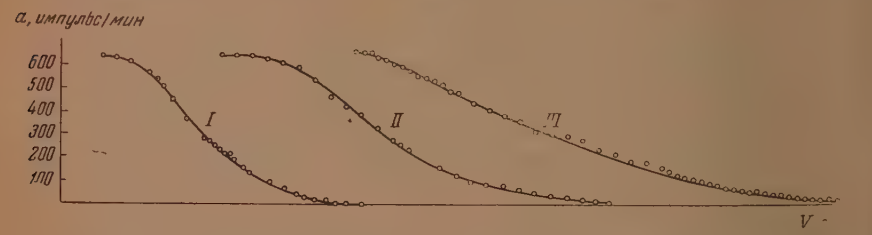



Рис. 8. $I - L = 20$ см; $II - L = 40$ см; $III - L = 77$ см; скорость 2,5 см³/мин.

из нержавеющей стали диаметром 10 мм заливалось по 0,2 см³ раствора и проводился счет активности образцов. Исследованный здесь процесс соответствовал строго линейной изотерме сорбции и занимал в этом смысле промежуточное положение между рассмотренными выше случаями выпуклой и вогнутой изотерм.

Выходные кривые Са, полученные на колонках длиной 20, 40 и 77 см при скорости 2,5 см³/мин., приведены на рис. 8. Мы видим, что в этом случае фронт сорбции, как и при вогнутой изотерме, растет с увеличением длины колонки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как и следовало ожидать, параллельный перенос неизменного фронта сорбции наблюдается лишь в одном из трех исследованных процессов, именно при поглощении кальция колонкой со смолой в водородной форме. В процессах регенерации катионита кислотой, а также при фильтрации Са через смолу в кальциевой форме, размытие фронта растет со временем. Мы ограничимся здесь количественным рассмотрением динамики сорбции кальция колонкой со смолой в водородной форме.

Экспериментально найденная зависимость размытия фронта $V$ (в см³) от скорости $U$, приведенная на рис. 5, может быть передана уравнением $V = p + QU$, где $p = 6$ см³, $Q = 2{,}3$ мин. и $U$ — объемная скорость раствора через колонку данного сечения в см³/мин. Из приведенного уравнения может быть найдено размытие фронта во времени:

$$\tau = \frac{V}{U} = \frac{p}{U} + Q.$$

Это уравнение согласуется с теоретической формулой (22). При этом следует принять, что первое слагаемое дает часть размытия, связанную с эффективной продольной диффузией, стеночным и концевым эффектами*, а второе — с кинетикой ионного обмена. Величина $Q$ может быть вычислена по теоретической формуле (22) или (24). Изотерма сорбции кальция в нашем случае сильно отличается от линейной. Поэтому можно предполагать, что формула (24) является здесь более точной. Заметим далее, что из кинетических измерений следует вполне заметное различие в коэффициентах диффузии кальция в зависимости от того, в какой форме находится смола — кальциевой или водородной. Поэтому заранее трудно указать точное значение «коэффициента диффузии», которое лучше всего описывает обмен водорода на кальций. В связи с этим мы вычислили коэффициент диффузии из данных динамических опытов и сопоставили найденное значение с результатами непосредственных кинетических измерений. Используя уравнение (24), найдем

$$Q \cdot 60 = \frac{R^2}{D_a} \frac{1}{\pi^2} \left( \ln \frac{c_0}{\varepsilon} - \ln \frac{\pi^2}{6} \right).$$

Полагая $Q = 2{,}3$ мин., $R^2 = 4{,}4 \cdot 10^{-4}$ см², $\varepsilon = 0{,}03\ c_0$, найдем $D_a = 0{,}9 \cdot 10^{-6}$ см²/сек., что по порядку величины согласуется с коэффициентом диффузии ионов кальция в смоле в водородной форме при комнатной температуре ($0{,}43 \cdot 10^{-6}$) и несколько хуже со средним значением коэффициента диффузии ($0{,}30 \cdot 10^{-6}$). Сопоставление экспериментальных значений размытия фронта сорбции с теоретическим значением (22) дает менее удовлетворительные результаты, что связано с недостатками данного приближенного метода расчета применительно к сорбционным процессам, описываемым изотермами сорбций с большой кривизной. Однако необходимо отметить, что уравнение (22) дает правильную зависимость размытия фронта сорбции от скорости потока. Следует отметить также, что сопоставление результатов кинетических опытов с динамическими опытами осложняется трудностью приготовления фракций смолы с одинаковыми размерами частиц. Во всяком случае можно считать установленным, что внутридиффузионная теория качественно правильно описывает динамику сорбции из концентрированных растворов при выпуклой изотерме сорбции по входящему иону. Динамика ионно-обменной сорбции при вогнутой изотерме по входящему иону, в существенных чертах, повидимому, может быть с достаточным приближением описана с точки зрения равновесной теории.

## ВЫВОДЫ

1. Дано решение уравнений динамики сорбции при выпуклой изотерме сорбции при кинетике сорбции, определяемой диффузией в зернах сорбента и в потоке. Получено выражение для потери времени защитного действия.

2. Указаны условия осуществления параллельного переноса для ионно-обменной сорбции. Показано, что при регенерации катионитов кисло-

* Молекулярная продольная диффузия дает $\tau \sim 1/U^2$. В экспериментальных условиях она мала.

той длина работающего слоя должна возрастать с увеличением длины колонки и мало зависеть от кинетических условий процесса.

3. Проведено экспериментальное исследование динамики ионнообменной сорбции для случаев: 1) сорбция кальция катионитом в Н-форме (выпуклая изотерма); 2) сорбция водорода катионитом в Са-форме (вогнутая изотерма) и 3) сорбция радиоактивного кальция катионитом в Са-форме (линейная изотерма). Экспериментальные данные о характере этих процессов согласуются с теорией.

5. Для количественной проверки теории проведено экспериментальное исследование статики ионного обмена и диффузии радиоактивного изотопа кальция в катионите, находящемся в водородной и кальциевой форме. Получены значения коэффициентов диффузии и самодиффузии.

5. Выяснена роль внутренней диффузии и гидродинамических факторов в динамике сорбции. Показано, что экспериментальные данные по динамике сорбции кальция согласуются с теорией.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
26.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь и С. А. Вознесенский, ЖРФ-ХО, часть химическая, **61**, 1107, 1929.
2. М. М. Дубинин, ЖРФ-ХО, часть химическая, **62**, 63, 683, 1930.
3. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.
4. А. Н. Тихонов и Самарский, Уравнения математической физики, ГИТТ, М., 1953.
5. А. Н. Тихонов, А. А. Жуховицкий и Я. Л. Забежинский, Журн. физ. химии, **20**, 1113, 1946.
6. О. М. Тодес и Я. М. Биксон, ДАН, **75**, 727, 1950.
7. Я. М. Биксон, Журн. физ. химии, **27**, 1530, 1953.
8. Н. Н. Туницкий и Е. П. Чернева, Журн. физ. химии, **24**, 1350, 1950.
9. Н. Н. Туницкий и И. М. Шендерович, Журн. физ. химии, **26**, 1425, 1952.
10. Л. В. Радушкевич, ДАН, **57**, 471, 1947.
11. С. Е. Бреслер и Я. С. Уфлянд, Журн. техн. физики, **23**, 1443, 1953.
12. Бойд, Адамсон, Майерс, Сб. «Хроматографический метод разделения ионов», ИИЛ, М., 1949, стр. 333.

# О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ВОЗМОЖНЫХ ФОРМАХ ИЗОТЕРМ-ИЗОБАР ТРОЙНЫХ СИСТЕМ. 1

*А. В. Сторонкин*

Поверхности давления и температуры сосуществования двух трехкомпонентных фаз принято изображать при помощи семейств изотермо-изобарических кривых составов сосуществующих фаз*.

В настоящей статье автор ставит перед собой задачу дать ответы на следующие два вопроса, неразрывно связанные между собою:

1) Какие формы изотерм-изобар являются термодинамически возможными?

2) Какие выводы можно делать о свойствах сосуществующих фаз по форме изотерм-изобар?

Решение поставленной задачи в частной форме было дано автором для изотерм растворимости тройных систем [1].

## Фазовые эффекты. Условия устойчивости и равновесия фаз

Поскольку составы сосуществующих многокомпонентных фаз, вообще говоря, неодинаковы, при взаимном превращении фаз происходит изменение их составов. Для учета влияния изменения состава фаз в результате их взаимных превращений на состояния компонентов в сосуществующих фазах введем понятие фазовых эффектов.

Пусть состав одной фазы изменяется при изотермо-изобарических условиях так, как если бы в одном моле этой фазы растворили бесконечно малое количество другой сосуществующей фазы. Если в одном моле первой фазы растворить $dm^{(2)}$ молей второй фазы, то молярные доли компонентов в первой фазе изменятся на следующие величины:

$$dx_i^{(1)} = dm^{(2)}\left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) \qquad (i = 1, 2, 3), \tag{1}$$

где $i$ — номер компонента, а верхние индексы 1 и 2 — номера фаз. Тогда производные:

$$y_i^{(1)} = \left[\frac{d\mu_i^{(1)}}{dm^{(2)}}\right]_{p,T} = \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right)\left[\frac{d\mu_i^{(1)}}{dx_i^{(1)}}\right]_{p,T} \quad (i = 1, 2, 3), \tag{2}$$

будут характеризовать влияния изменения состава в результате указанного изотермо-изобарического процесса на химические потенциалы компонентов в первой фазе. Если же в одном моле второй фазы растворить $dm^{(1)}$ молей первой фазы, то состав второй фазы изменится согласно формулам:

$$dx_i^{(2)} = dm^{(1)}\left(x_i^{(1)} - x_i^{(2)}\right) \qquad (i = 1, 2, 3). \tag{3}$$

Производные

$$y_i^{(2)} = \left[\frac{d\mu_i^{(2)}}{dm^{(1)}}\right]_{p,T} = \left(x_i^{(1)} - x_i^{(2)}\right)\left[\frac{d\mu_i^{(2)}}{dx_i^{(2)}}\right]_{p,T} \quad (i = 1, 2, 3) \tag{4}$$

---

* В дальнейшем указанные кривые будут называться изотермами-изобарами.

являются характеристиками влияния изменения состава второй фазы при изотермо-изобарическом растворении в ней первой фазы на химические потенциалы компонентов во второй фазе.

Назовем изотермо-изобарические производные химических потенциалов $y_1^{(1)}$, $y_2^{(1)}$, $y_3^{(1)}$ и $y_1^{(2)}$, $y_2^{(2)}$, $y_3^{(2)}$ фазовыми эффектами для 1, 2 и 3-го компонентов соответственно в первой и второй фазах. Таким образом по определению фазовые эффекты характеризуют влияние изменения состава фаз, в результате их взаимных превращений, на химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах. Фазовые эффекты являются функциями состояния соответствующей фазы. Значения фазовых эффектов для данного компонента в сосуществующих фазах различные. Отметим, что фазовые эффекты доступны экспериментальному определению.

Изменения составов фаз согласно формулам (1) и (3) являются изменениями составов фаз по нодам, соединяющим точки составов существующих фаз. Причем, согласно выводу соотношений (1) и (3), за положительное направление изменения состава фаз взято направление движения по ноде от точки состава рассматриваемой фазы к точке состава сосуществующей с ней фазы, а за отрицательное направление — направление движения из точки состава рассматриваемой фазы по продолжению ноды.

В дальнейшем будем говорить, что $i$-й компонент при измении состава данной фазы в соответствии с фазовым процессом «высаливается», если его фазовый эффект в данной фазе положителен, т. е.

$$y_i^{(1)} > 0 \quad \text{или} \quad y_i^{(2)} > 0. \tag{5}$$

Если же фазовый эффект $i$-го компонента в данной фазе отрицателен, т. е.

$$y_i^{(1)} < 0 \quad \text{или} \quad y_i^{(2)} < 0, \tag{6}$$

то будем говорить о «всáливании» $i$-го компонента при изменении состава данной фазы в результате фазового процесса.

Фазовые эффекты являются естественными характеристиками влияния изменения состава данной фазы в результате фазового процесса на состояния компонентов в той же фазе.

Выясним теперь, какие имеются ограничения в отношении величин фазовых эффектов. Прежде всего фазовые эффекты должны удовлетворять условию равновесия фаз внутри себя. При постоянстве давления и температуры таким условием является уравнение Гиббса—Дюгема, которое для изменений состага фаз в результате фазовых процессов можно записать следующим образом:

для первой фазы

$$x_1^{(1)} y_1^{(1)} + x_2^{(1)} y_2^{(1)} + x_3^{(1)} y_3^{(1)} = 0; \tag{7}$$

для второй фазы

$$x_1^{(2)} y_1^{(2)} + x_2^{(2)} y_2^{(2)} + x_3^{(2)} y_3^{(2)} = 0. \tag{8}$$

Фазовые эффекты должны также удовлетворять условиям устойчивости фаз относительно бесконечно малых изменений, т. е. условиям, которые выполняются для стабильных и метастабильных фаз. Для вывода условия устойчивости фаз при изотермо-изобарическом изменении составов последних в соответствии с фазовым процессом обратимся к общему условию устойчивости, выведенному Гиббсом [2]:

$$\Delta T \Delta \eta - \Delta p \Delta v + \Delta x_1 \Delta \mu_1 + \Delta x_2 \Delta \mu_2 + \Delta x_3 \Delta \mu_3 > 0, \tag{9}$$

где $\Delta$ обозначает полное приращение величин, $T$ — температура, $p$ — давление, $v$ — молярный объем, $\eta$ — молярная энтропия. При постоянстве давления и температуры достаточным условием устойчивости является

$$dx_1 d\mu_1 + dx_2 d\mu_2 + dx_3 d\mu_3 > 0. \tag{10}$$

Применим неравенство (10) к первой фазе, учитывая, что ее состав изменяется согласно формулам (1). Тогда в силу (7) получим

$$x_1^{(2)} y_1^{(1)} + x_2^{(2)} y_2^{(1)} + x_3^{(2)} y_3^{(1)} > 0. \tag{11}$$

Неравенство (11) является достаточным условием устойчивости первой фазы при изотермо-изобарическом изменении ее состава в соответствии с фазовым процессом. Аналогично находим достаточное условие устойчивости для второй фазы

$$x_1^{(1)} y_1^{(2)} + x_2^{(1)} y_2^{(2)} + x_3^{(1)} y_3^{(2)} > 0. \tag{12}$$

Если фаза, устойчивость которой исследуется, находится, в равновесии с другой фазой, состоящей из химического соединения $(A_1)_{\nu_1}(A_2)_{\nu_2}(A_3)_{\nu_3}$, то условие устойчивости, выраженное через фазовые эффекты, имеет простой физический смысл. Так, если указанное соединение образует вторую фазу, то

$$x_1^{(2)} = \frac{\nu_1}{\nu_1+\nu_2+\nu_3}, \quad x_2^{(2)} = \frac{\nu_2}{\nu_1+\nu_2+\nu_3}, \quad x_3^{(2)} = \frac{\nu_3}{\nu_1+\nu_2+\nu_3}.$$

Поэтому условие устойчивости для первой фазы примет вид:

$$\nu_1 y_1^{(1)} + \nu_2 y_2^{(1)} + \nu_3 y_3^{(1)} > 0. \tag{11a}$$

Сумму, стоящую в левой части неравенства (11а), можно рассматривать как фазовый эффект соединения $(A_1)_{\nu_1}(A_2)_{\nu_2}(A_3)_{\nu_3}$ в первой фазе. Поэтому неравенство (11а) говорит о том, что фазовый эффект соединения, образующего вторую фазу, в первой фазе положителен.

В заключение раздела отметим, что фазовые эффекты могут принимать только такие значения, которые удовлетворяют условию равновесия в форме (7) и (8) и условию устойчивости относительно непрерывных изменений состояния в форме (11) и (12).

## Дифференциальные уравнения изотерм-изобар, выраженные через фазовые эффекты. Общие свойства изотерм-изобар

Для вывода дифференциальных уравнений изотерм-изобар используем обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса. Если в качестве переменных состава избрать молярные доли в первой фазе, то обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для трехкомпонентных систем имеет следующий вид:

$$v_{12}\, dp = \eta_{12}\, dT + \varphi_1^{(12)}\, dx_1^{(1)} + \varphi_2^{(12)}\, dx_2^{(1)}, \tag{13}$$

где

$$v_{12} = v^{(2)} - v^{(1)} - \sum_{i=1}^{2} \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) \left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{(1)}, \tag{14}$$

$$\eta_{12} = \eta^{(2)} - \eta^{(1)} - \sum_{i=1}^{2} \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)^{(1)}, \tag{15}$$

$$\varphi_1^{(12)} = \zeta_{11}^{(1)} \left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{12}^{(1)} \left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right), \tag{16}$$

$$\varphi_2^{(12)} = \zeta_{12}^{(1)} \left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{22}^{(1)} \left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right) \tag{17}$$

и $\zeta_{ik} = \dfrac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_k}$ — вторые производные термодинамического потенциала Гиббса.

Если же в качестве переменных состава избрать молярные доли во второй фазе, то обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса запишется следующим образом:

$$v_{21}dp = \eta_{21}dT + \varphi_1^{(21)}dx_1^{(2)} + \varphi_2^{(21)}dx_2^{(2)}, \tag{18}$$

где

$$v_{21} = v^{(1)} - v^{(2)} - \sum_{i=1}^{2}\left(x_i^{(1)} - x_i^{(2)}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)^{(2)}, \tag{19}$$

$$\eta_{21} = \eta^{(1)} - \eta^{(2)} - \sum_{i=1}^{2}\left(x_i^{(1)} - x_i^{(2)}\right)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)^{(2)}, \tag{2}$$

$$\varphi_1^{(21)} = \zeta_{11}^{(2)}\left(x_1^{(1)} - x_1^{(2)}\right) + \zeta_{12}^{(2)}\left(x_2^{(1)} - x_2^{(2)}\right), \tag{21}$$

$$\varphi_2^{(21)} = \zeta_{12}^{(2)}\left(x_1^{(1)} - x_1^{(2)}\right) + \zeta_{22}^{(2)}\left(x_2^{(1)} - x_2^{(2)}\right). \tag{22}$$

При постоянстве давления и температуры уравнения (13) и (18) принимают вид:

$$\left[\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right]_{p,\,T} = -\frac{\varphi_1^{(12)}}{\varphi_2^{(12)}}, \tag{23}$$

$$\left[\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right]_{p,\,T} = -\frac{\varphi_1^{(21)}}{\varphi_2^{(21)}}. \tag{24}$$

Согласно (1), (16) и (17) имеем

$$\varphi_1^{(12)} = \left[\frac{d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)^{(1)}}{dm^{(2)}}\right]_{p,\,T} = y_1^{(1)} - y_3^{(1)}, \tag{25}$$

$$\varphi_2^{(12)} = \left[\frac{d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_2}\right)^{(1)}}{dm^{(2)}}\right]_{p,\,T} = y_2^{(1)} - y_3^{(1)}. \tag{26}$$

Согласно (3), (21) и (22) справедливо

$$\varphi_1^{(21)} = \left[\frac{d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)^{(2)}}{dm^{(1)}}\right]_{p,\,T} = y_1^{(2)} - y_3^{(2)}, \tag{27}$$

$$\varphi_2^{(21)} = \left[\frac{d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_2}\right)^{(2)}}{dm^{(1)}}\right]_{p,\,T} = y_2^{(2)} - y_3^{(2)}. \tag{28}$$

Поэтому (23) и (24) можно записать следующим образом:

$$\left[\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right]_{p,\,T} = -\frac{y_1^{(1)} - y_3^{(1)}}{y_2^{(1)} - y_3^{(1)}}, \tag{29}$$

$$\left[\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right]_{p,\,T} = -\frac{y_1^{(2)} - y_3^{(2)}}{y_2^{(2)} - y_3^{(2)}}. \tag{30}$$

Соотношение (29) является дифференциальным уравнением семейства изотерм-изобар, изображенных в системе координат $x_1^{(1)} - x_2^{(1)}$ (молярные доли первого и второго компонентов в первой фазе), а соотношение (30) — дифференциальным уравнением семейства изотерм-изобар в системе координат $x_1^{(2)} - x_2^{(2)}$ (переменные состава второй фазы). Производные $\left[\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right]_{p,\,T}$ и $\left[\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right]_{p,\,T}$ характеризуют наклон касательных к изотермам-изобарам. Как видно из (29) и (30), их величины находятся в непосредственной связи с величинами фазовых эффектов в соответствующих фазах.

Отсюда приходим к следующему существенному выводу:

ход изотерм-изобар непосредственно определяется соотношением величин фазовых эффектов; форма изотерм-изобар является внешним выражением существующего в данной фазе соотношения величин фазовых эффектов.

На основании дифференциальных уравнений семейств изотерм-изобар (29) и (30) можно сделать следующие выводы, имеющие существенное значение для анализа форм изотерм-изобар.

1. Если при движении по изотерме-изобаре молярные доли данных двух компонентов изменяются симбатно, то фазовый эффект для одного из этих компонентов является наибольшим, а для другого — наименьшим (теорема I).

Чтобы доказать это, предположим, что при движении по изотерме-изобаре симбатно изменяются молярные доли первого и второго компонентов в первой фазе. Тогда $\left[\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right]_{p,\,T} > 0$ и, следовательно, $\frac{y_1^{(1)} - y_3^{(1)}}{y_2^{(1)} - y_3^{(1)}} < 0$.

Поэтому должно выполняться условие

$$y_1^{(1)} > y_3^{(1)} > y_2^{(1)} \tag{31}$$

или

$$y_2^{(1)} > y_3^{(1)} > y_1^{(1)}. \tag{32}$$

Можно показать, что одна из трех возможных производных $\left[\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right]_{p,\,T}$, $\left[\frac{dx_3^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right]_{p,\,T}$, $\left[\frac{dx_3^{(1)}}{dx_2^{(1)}}\right]_{p,\,T}$ положительна, а остальные две — отрицательны. Отсюда на основании (31) и (32) следует сформулированное выше положение.

2. Если молярная доля данного компонента в какой-то точке изотермы-изобары принимает экстремальное значение, то фазовые эффекты других двух компонентов в этой точке равны (теорема II).

Действительно, если, например, на изотерме-изобаре экстремальное значение принимает молярная доля второго компонента в первой фазе, то в точке экстремума справедливо

$$\left[\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right]_{p,\,T} = 0$$

и, следовательно, в силу (29)

$$y_1^{(1)} = y_3^{(1)}. \tag{33}$$

3. Если из вершины треугольника Гиббса, отвечающей $i$-му компоненту, возможно провести секущую так, чтобы она касалась изотермы-изобары, то фазовый эффект $i$-го компонента в точке касания секущей равен нулю (теорема III).

Чтобы доказать это положение, предположим, что изотермы-изобары касается секущая, которая выходит из вершины треугольника Гиббса, отвечающей первому компоненту. Тогда секущая, касающаяся изотермы-изобары, принадлежит семейству секущих, уравнением которого является

$$\frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} = \text{const}. \tag{34}$$

Согласно (34) наклон секущей, касающейся изотермы-изобары, дается производной:

$$\left[\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right]_{p,\,T} = -\frac{x_2^{(1)}}{x_2^{(1)} + x_3^{(1)}}. \tag{35}$$

Сравнивая (35) с (29), получаем

$$\frac{x_2^{(1)}}{x_2^{(1)}+x_3^{(1)}}=\frac{y_1^{(1)}-y_3^{(1)}}{y_2^{(1)}-y_3^{(1)}}. \tag{36}$$

После преобразования (36) согласно уравнению Гиббса—Дюгема (7) получаем

$$y_1^{(1)}=0, \tag{37}$$

что и требовалось доказать.

Сформулированные положения в дальнейшем будут играть существенную роль при анализе связи между формой изотерм-изобар и соотношением фазовых эффектов. Согласно вышеизложенному при изменении состава по изотермам-изобарам фазовые эффекты $y_1$, $y_2$ и $y_3$ могут принимать только такие значения, которые удовлетворяют условию равновесия внутри фаз и условию устойчивости относительно непрерывных изменений. Однако кроме этих двух ограничений для величин фазовых эффектов имеются ограничения, связанные с местоположением концов изотерм-изобар. Условия, которым должны удовлетворять изотермы-изобары на своих концах, в дальнейшем будут называться краевыми условиями.

В зависимости от местоположения концов, изотермы-изобары можно разбить на три группы:

а) изотермы-изобары, концы которых лежат на различных сторонах треугольника Гиббса;

б) изотермы-изобары, концы которых лежат на одной и той же стороне треугольника Гиббса;

в) замкнутые изотермы-изобары.

Как будет показано ниже, эти три группы изотерм-изобар имеют различные краевые условия.

Таким образом термодинамически возможны только такие формы изотерм-изобар, которые не противоречат существующим ограничениям для величин фазовых эффектов. Благодаря указанным ограничениям число различных возможных сочетаний фазовых эффектов для трехкомпонентных систем весьма ограничено. Поэтому ограничено и число различных типов изотерм-изобар.

## О форме изотерм-изобар, концы которых лежат на различных сторонах треугольника Гиббса

Предположим, что имеется группа изотерм-изобар, начинающихся на стороне $A_2A_3$ и заканчивающихся на стороне $A_1A_2$ (рис. 1). Рассмотрим среди этой группы изотерм-изобар кривую $KL$.

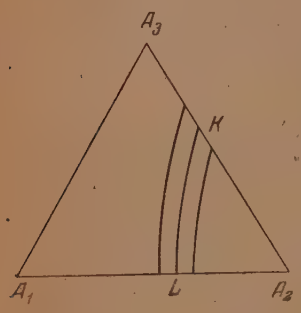


Рис. 1

Как правило*, при движении по сторонам треугольника $A_1A_2$ и $A_2A_3$ к вершине $A_2$ давление или температура сосуществования фаз двухкомпонентных систем $A_1+A_2$ и $A_2+A_3$ изменяются в окрестностях точек $K$ и $L$ в одном и том же направлении. Отсюда на основании первого закона Д. П. Коновалова [3] приходим к выводу, что в бинарных системах $A_1+A_2$ и $A_2+A_3$ богаче общим компонентом $A_2$ фазы с одинаковыми номерами.

На основании изложенного можно сформулировать следующее правило:

если концы изотермы-изобары лежат на

* Исключения будут иметь место только в тех случаях, когда объемные и энтропийные эффекты в уравнениях (13) и (18) меняют свои знаки. Для систем раствор—пар это будет наблюдаться в критической области.

различных сторонах треугольника Гиббса, то характер распределения общего компонента между сосуществующими фазами бинарных систем, точки составов которых являются концами рассматриваемой изотермы-изобары, одинаков.

Для точки $K$ $(x_1^{(1)} = x_1^{(2)} = 0)$ согласно (7) и (11) справедливо

$$\left.\begin{aligned} x_2^{(1)} y_2^{(1)} + x_3^{(1)} y_3^{(1)} = 0, \\ x_2^{(2)} y_2^{(1)} + x_3^{(2)} y_3^{(1)} > 0 \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} (x_2^{(2)} - x_2^{(1)})\, y_2^{(1)} > 0, \\ (x_3^{(2)} - x_3^{(1)})\, y_3^{(1)} > 0. \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Для точки $L$ $(x_3^{(1)} = x_3^{(2)} = 0)$ имеет место

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} y_1^{(1)} + x_2^{(1)} y_2^{(1)} = 0, \\ x_1^{(2)} y_1^{(1)} + x_2^{(2)} y_2^{(1)} > 0. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} (x_1^{(2)} - x_1^{(1)})\, y_1^{(1)} > 0, \\ (x_2^{(2)} - x_2^{(1)})\, y_2^{(1)} > 0. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

На основании сформулированного выше правила и неравенств (39) и (41) получаем следующие два варианта краевых усилий:

А. $x_2^{(2)} > x_2^{(1)}$ и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} [y_2^{(1)}]_K > 0; \\ [y_3^{(1)}]_K < 0; \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} [y_1^{(1)}]_L < 0; \\ [y_2^{(1)}]_L > 0; \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Б. $x_2^{(2)} < x_2^{(1)}$ и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} [y_2^{(1)}]_K < 0; \\ [y_3^{(1)}]_K > 0; \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} [y_1^{(1)}]_L > 0; \\ [y_2^{(1)}]_L < 0; \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Поскольку варианты краевых условий А и Б отвечают различным случаям распределения общего компонента $A_2$ между сосуществующими фазами, то их следует рассматривать как различные варианты.

В дальнейшем из рассмотрения будут исключены случаи, когда фазовые эффекты при изменении состава по рассматриваемой изотерме-изобаре дважды проходят через нулевые значения. Такие случаи не противоречат условию равновесия внутри фаз и могут осуществляться на границе устойчивости фаз. Согласно теореме III их легко распознать по наличию двух секущих-касательных, выходящих из вершины того компонента, значение фазового эффекта которого дважды проходит через нуль. На основании изложенного в дальнейшем будут рассмотрены только такие изотермы-изобары, на всем протяжении которых фазовый эффект общего компонента $y_2^{(1)}$ или положителен (вариант А), или отрицателен (вариант Б). На рис. 2 и 3 изображены варианты краевых условий А и Б с учетом указанного ограничения.

Согласно краевым условиям А и Б один из концов кривых фазовых эффектов $y_1^{(1)}$ и $y_3^{(1)}$ должен находиться в строго определенной (положительной или отрицательной) области значений. Второй же конец $y_1^{(1)}$- и $y_3^{(1)}$-кривой может располагаться как в области положительных, так и в области отрицательных значений. Поэтому благодаря изменению взаим-

ного расположения $y_1^{(1)}$- и $y_3^{(1)}$-кривой и местоположения их незакрепленных концов можно получить диаграммы всех возможных сочетаний фазовых эффектов на изотермах-изобарах, концы которых расположены на различных сторонах треугольника Гиббса. При этом надо учесть, что согласно выражению (7) в случае варианта краевых условий А невозможно пересечение кривых фазовых эффектов $y_1^{(1)}$ и $y_3^{(1)}$ в области положительных значений, а в случае варианта Б невозможно пересечение указанных кривых в области отрицательных значений. Ниже в

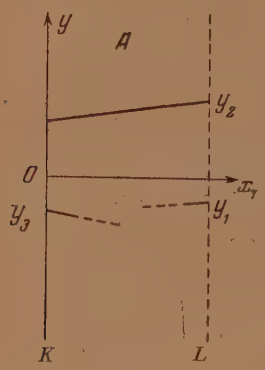


Рис. 2

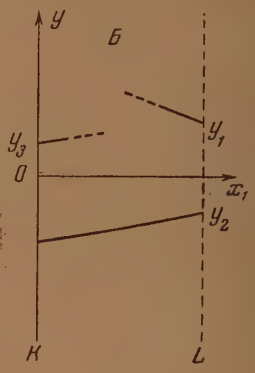


Рис. 3

табл. 1 рассмотрены термодинамически возможные типы и варианты изотерм-изобар, концы которых расположены в различных сторонах треугольника Гиббса.

В столбце 1 таблицы дана нумерация типов изотерм-изобар; в столбце 2 указаны изменение хода (при движении от точки $K$ к точке $L$) и типичное свойство изотерм-изобар, принадлежащих к данному типу; в столбце 3 при помощи цепей неравенств дана характеристика взаимного хода кривых фазовых эффектов и функций $\varphi_1$ и $\varphi_2$, свойственного для изотерм-изобар данного типа, при движении в указанном направлении для обоих вариантов краевых условий А и Б; в столбце 4 указаны возможные варианты сочетаний фазовых эффектов для данного типа изотерм-изобар, т. е., иначе говоря, для данного типа сочетаний фазовых эффектов; в столбце 5 дано обозначение изотерм-изобар с указанием концов и особых точек ($m_i$ — точка минимума молярной доли $i$-го компонента, $M_i$ — точка максимума молярной доли $i$-го компонента, $S_i$ — точка нулевого значения фазового эффекта $i$-го компонента, в которой секущая, выходящая из вершины $A_i$ треугольника Гиббса, касается изотермы-изобары) в той последовательности, в какой они наблюдаются при движении по изотерме-изобаре от точки $K$ к точке $L$. Последние три типа изотерм-изобар III — V, III — VI и III — V — VI являются смешанными в том смысле, что в них сочетаются типичные свойства более простых типов III, V и VI. Для примера на рис. 4, *А* и 4, *Б* изображены четвертые варианты III типа сочетаний фазовых эффектов, а на рис. 4, *В* — соответствующая им изотерма-изобара.

На основании ранее сформулированных трех теорем всегда возможно сказать, какой вариант сочетаний фазовых эффектов отвечает данной форме изотермы-изобары и, наоборот, какая форма изотермы-изобары отвечает данному варианту сочетаний фазовых эффектов. Все формы изотерм-изобар, которым отвечают варианты сочетаний фазовых эффектов, не противоречащие условию равновесия внутри фаз, условию устойчивости относительно непрерывных изменений и краевым условиям, являются термодинамически возможными.

Таблица 1

**Типы и варианты изотерм-изобар, концы которых расположены на различных сторонах $A_1 A_2$ и $A_2 A_3$ треугольника Гиббса**

| № типа | Типичные свойства изотерм-изобар | Типы сочетания фазовых эффектов | Возможные варианты сочетаний фазовых эффектов | Обозначение изотермы-изобары |
|---|---|---|---|---|
| I | $0 > \left[\frac{dx_2}{dx_1}\right]_{p,T} > -1$ | А. $y_2 > y_1 > y_3$, $\varphi_2 > \varphi_1 > 0$ | 1) $y_1 < 0$ | $KL$ |
| | | | 2) $y_1 \gtreqless 0$ | $KS_1L$ |
| | Антибатное изменение $x_1$ и $x_2$ | Б. $y_3 > y_1 > y_2$, $0 > \varphi_1 > \varphi_2$ | 1) $y_1 > 0$ | $KL$ |
| | | | 2) $y_1 \lesseqgtr 0$ | $KS_1L$ |
| II | $\left[\frac{dx_2}{dx_1}\right]_{p,T} > 0$ | А. $y_2 > y_3 > y_1$, $\varphi_1 < 0$; $\varphi_2 > 0$ | 1) $y_3 < 0$ | $KL$ |
| | | | 2) $y_3 \gtreqless 0$ | $KS_3L$ |
| | Симбатное изменение $x_1$ и $x_2$ | Б. $y_1 > y_3 > y_2$, $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2 < 0$ | 1) $y_3 \gtreqless 0$ | $KL$ |
| | | | 2) $y_3 \lesseqgtr 0$ | $KS_3L$ |
| III | $\left[\frac{dx_2}{dx_1}\right]_{p,T} \lesseqgtr 0$ | А. $y_2 > y_1 \geqslant y_3$, $y_2 > y_3 > y_1$ | 1) $y_1 < 0$, $y_3 < 0$ | $Km_2L$ |
| | | | 2) $y_1 \gtreqless 0$, $y_3 < 0$ | $KS_1m_2L$ |
| | Минимум $x_2$ | $\varphi_2 > \varphi_1 \geqslant 0$, $\varphi_1 < 0$; $\varphi_2 > 0$ | 3) $y_1 < 0$, $y_3 \lesseqgtr 0$ | $Km_2S_3L$ |
| | | | 4) $y_1 \gtreqless 0$, $y_3 \lesseqgtr 0$ | $KS_1m_2S_3L$ |
| | | Б. $y_3 \geqslant y_1 > y_2$, $y_1 > y_3 > y_2$, $0 \geqslant \varphi_1 > \varphi_2$, $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2 < 0$ | 1) $y_1 > 0$, $y_3 > 0$ | $Km_2L$ |
| | | | 2) $y_1 \lesseqgtr 0$, $y_3 > 0$ | $KS_1m_2L$ |
| | | | 3) $y_1 > 0$, $y_3 \gtreqless 0$ | $Km_2S_3L$ |
| | | | 4) $y_1 \lesseqgtr 0$, $y_3 \gtreqless 0$ | $KS_1m_2S_3L$ |

Таблица 1 (продолжение)

| № типа | Типичные свойства изотерм-изобар | Типы сочетаний фазовых эффектов | Возможные варианты сочетаний фазовых эффектов | Обозначение изотермы-изобары |
|---|---|---|---|---|
| IV | $\left[\frac{dx_2}{dx_1}\right]_{p,T} \gtreqless 0$<br>Максимум $x_2$ | А. $y_2 > y_3 \geqslant y_1$<br>$y_2 > y_1 > y_3$<br>$\varphi_1 \leqslant 0;\ \varphi_2 > 0$<br>$\varphi_2 > \varphi_1 > 0$ | 1) $y_1 < 0$<br>$y_3 < 0$ | $KM_2L$ |
| | | Б. $y_1 \geqslant y_3 > y_2$<br>$y_3 > y_1 > y_2$<br>$\varphi_1 \geqslant 0;\ \varphi_2 < 0$<br>$0 > \varphi_1 > \varphi_2$ | 1) $y_1 > 0$<br>$y_3 > 0$ | $KM_2L$ |
| V | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,T} \gtreqless 0$<br>Максимум $x_1$ | А. $y_2 \geqslant y_3 > y_1$<br>$y_3 > y_2 > y_1$<br>$\varphi_1 < 0;\ \varphi_2 \geqslant 0$<br>$0 > \varphi_2 > \varphi_1$ | 1) $y_1 < 0$<br>$y_3 \lesseqgtr 0$ | $KS_3M_1L$ |
| | | Б. $y_1 > y_3 \geqslant y_2$<br>$y_1 > y_2 > y_3$<br>$\varphi_1 > 0;\ \varphi_2 \leqslant 0$<br>$\varphi_1 > \varphi_2 > 0$ | 1) $y_1 > 0$<br>$y_3 \gtreqless 0$ | $KS_3M_1L$ |
| VI | $0 > \left[\frac{dx_2}{dx_1}\right]_{p,T} \lesseqgtr -1$<br>Максимум $x_3$ | А. $y_1 \geqslant y_2 > y_3$<br>$y_2 > y_1 > y_3$<br>$\varphi_1 \geqslant \varphi_2 > 0$<br>$\varphi_2 > \varphi_1 > 0$ | 1) $y_1 \gtreqless 0$<br>$y_3 < 0$ | $KM_3S_1L$ |
| | | Б. $y_3 > y_2 \geqslant y_1$<br>$y_3 > y_1 > y_2$<br>$0 > \varphi_2 \geqslant \varphi_1$<br>$0 > \varphi_1 > \varphi_2$ | 1) $y_1 \lesseqgtr 0$<br>$y_3 > 0$ | $KM_3S_1L$ |
| | $\left[\frac{dx_2}{dx_1}\right]_{p,T} \begin{cases} \lesseqgtr 0 \\ = \pm\infty \\ < 0 \end{cases}$ | А. $y_2 > y_1 \geqslant y_3$<br>$y_2 \geqslant y_3 > y_1$<br>$y_3 > y_2 > y_1$<br>$\varphi_2 > \varphi_1 \geqslant 0$<br>$\varphi_1 < 0;\ \varphi_2 \geqslant 0$<br>$0 > \varphi_2 > \varphi_1$ | 1) $y_1 < 0$<br>$y_3 \lesseqgtr 0$ | $Km_2S_3M_1L$ |

Таблица 1 (продолжение)

| № типа | Типичные свойства изотерм-изобар | Типы сочетания фазовых эффектов | Возможные варианты сочетаний фазовых эффектов | Обозначение изотермы-изобары |
|---|---|---|---|---|
| III—V | Максимум $x_1$, минимум $x_2$ | Б. $y_3 \geqslant y_1 > y_2$<br>$y_1 > y_3 \geqslant y_2$<br>$y_1 > y_2 > y_3$<br>$0 \geqslant \varphi_1 > \varphi_2$<br>$\varphi_1 > 0;\ \varphi_2 \leqslant 0$<br>$\varphi_1 > \varphi_2 > 0$ | 1) $y_1 > 0$<br>$y_3 \gtreqless 0$ | $Km_2S_3M_1L$ |
| III—VI | $\left[\frac{dx_2}{dx_1}\right]_{p,T} = \begin{cases} <-1 \\ =-1 \\ =0 \\ >0 \end{cases}$<br>Минимум $x_2$, максимум $x_3$ | А. $y_1 \geqslant y_2 > y_3$<br>$y_2 > y_1 \geqslant y_3$<br>$y_2 > y_3 > y_1$<br>$\varphi_1 \geqslant \varphi_2 > 0$<br>$\varphi_2 > \varphi_1 \geqslant 0$<br>$\varphi_1 < 0;\ \varphi_2 > 0$ | 1) $y_1 \gtreqless 0$<br>$y_3 < 0$ | $KM_3S_1m_2L$ |
| | | Б. $y_3 > y_2 \geqslant y_1$<br>$y_3 \geqslant y_1 > y_2$<br>$y_1 > y_3 > y_3$<br>$0 > \varphi_2 \geqslant \varphi_1$<br>$0 \geqslant \varphi_1 > \varphi_2$<br>$\varphi_1 > 0;\ \varphi_2 < 0$ | 1) $y_1 \lesseqgtr 0$<br>$y_3 > 0$ | $KM_3S_1m_2L$ |
| III—V и VI | $\left[\frac{dx_2}{dx_1}\right]_{p,T} \begin{cases} <-1 \\ =-1 \\ =0 \\ >0 \\ =\pm\infty \\ <0 \end{cases}$<br>Максимум $x_1$, минимум $x_2$, максимум $x_3$ | А. $y_1 \geqslant y_2 > y_3$<br>$y_2 > y_1 \geqslant y_3$<br>$y_2 \geqslant y_3 > y_1$<br>$y_3 > y_2 > y_1$<br>$\varphi_1 \geqslant \varphi_2 > 0$<br>$\varphi_2 > \varphi_1 \geqslant 0$<br>$\varphi_1 < 0;\ \varphi_2 \geqslant 0$<br>$0 > \varphi_2 > \varphi_1$ | 1) $y_1 \gtreqless 0$<br>$y_3 \lesseqgtr 0$ | $KM_3S_1m_2S_3M_1L$ |

Таблица 1 (продолжение)

| № типа | Типичные свойства изотерм-изобар | Типы сочетания фазовых эффектов | Возможные варианты сочетаний фазовых эффектов | Обозначение изотермы-изобары |
|---|---|---|---|---|
| III—V и VI | $\left[\frac{dx_2}{dx_1}\right]_{p,T}$ $<-1$, $=-1$, $=0$, $>0$, $=\pm\infty$, $<0$ | Б. $y_3 > y_2 \geqslant y_1$; $y_3 \geqslant y_1 > y_2$; $y_1 > y_3 \geqslant y_2$; $y_1 > y_2 > y_3$ | 1) $y_1 \lesseqgtr 0$; $y_3 \gtreqless 0$ | $KM_3S_1m_2S_3M_1L$ |
| | Максимум $x_1$, минимум $x_2$, максимум $x_3$ | $0 > \varphi_2 \geqslant \varphi_1$; $0 \geqslant \varphi_1 > \varphi_2$; $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2 \leqslant 0$; $\varphi_1 > \varphi_2 > 0$ | | |

Как видно из табл. 1 в силу существования двух вариантов краевых условий А и Б каждой данной форме изотерм-изобар отвечают два варианта сочетаний фазовых эффектов, которые прямо противоположны

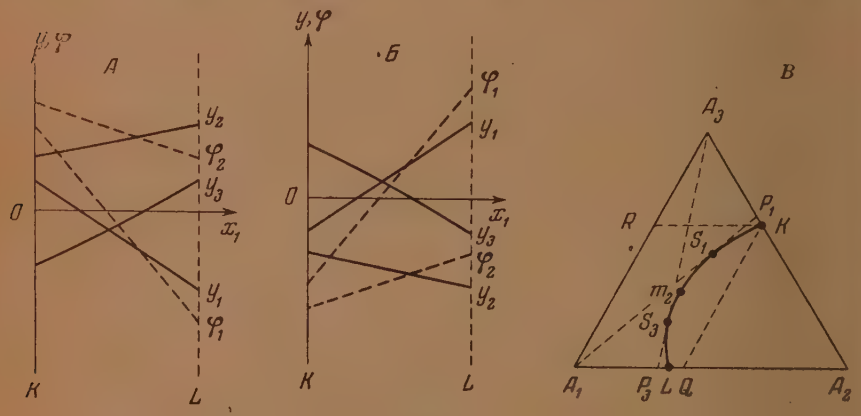



Рис. 4

друг другу. Все цепи неравенств, характеризующие тип и вариант сочетаний фазовых эффектов (3-й и 4-й столбцы) для случая краевых условий Б, могут быть получены из соответствующих цепей неравенств для случая краевых условий А путем замены знаков неравенств на обратные. Поэтому, для того чтобы при помощи выше сформулированных трех теорем установить, какой вариант сочетаний фазовых эффектов отвечает данной форме изотермы-изобары, необходимо прежде всего выяснить, какой именно случай краевых условий (А или Б) осуществляется на концах данной изотермы-изобары.

Все вышесказанное относительно форм изотерм-изобар справедливо как для систем раствор (1) — пар (2), так и для систем жидкая фаза

(1)—твердая фаза (2). Поэтому для изотерм-изобар в переменных состава жидких фаз указанных тройных систем можно сформулировать следующее правило:

если фаза, находящаяся в равновесии с жидкой фазой, т. е. пар или твердая фаза, в бинарных системах, отвечающих концам изотерм-изобар, богаче (беднее) общим компонентом $A_2$, чем жидкая фаза, то осуществляется вариант краевых условий А (Б).

Поэтому согласно первому закону Д. П. Коновалова вариант краевых условий А будет осуществляться для систем раствор — пар в тех случаях, когда при движении от концов изотерм-изобар к вершине треугольника, отвечающей общему компоненту, давление пара возрастает, а температура кипения убывает, и для систем жидкая фаза — твердая фаза в тех случаях, когда при движении в указанных направлениях температура плавления возрастает.

Необходимо отметить, что табл. 1 составлена в предположении, что сосуществующие фазы тройной системы содержат все три компонента. Если обе фазы содержат все три компонента, то возможны оба варианта краевых условий А и Б. Легко заметить, что если в фазе, сосуществующей с жидкой фазой, содержится один или два компонента, то может осуществляться лишь один из вариантов краевых условий. Так, если в паре или твердой фазе содержится только один компонент (непременно общий компонент $A_2$), то осуществляется вариант краевых условий А. Этот же вариант осуществляется и в том случае, если пар или твердая фаза содержит два компонента, в число которых входит общий компонент. Если же в числе двух компонентов, образующих пар или твердую фазу, отсутствует общий компонент, то реализуется вариант краевых условий Б.

## О форме изотерм-изобар, концы которых расположены на одной и той же стороне треугольника Гиббса

Рассмотрим теперь группу изотерм-изобар, концы которых расположены, например, на стороне $A_2A_3$ (рис. 5). Существование таких изотерм-изобар связано с наличием точки экстремума $M$ давления и температуры сосуществования фаз в бинарной системе $A_2 + A_3$.

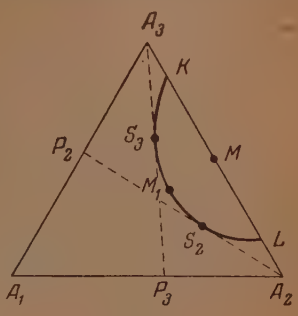


Рис. 5

Согласно первому закону Д. П. Коновалова распределение компонентов $A_2$ и $A_3$ между сосуществующими фазами в точках $K$ и $L$ противоположное. Ранее было показано, что в этих точках должны выполняться неравенства (39). Поэтому краевые условия на концах изотермы-изобары $K$ имеют следующий вид.

А. Для бинарных систем раствор (1) — пар (2), имеющих максимум давления пара и минимум температуры кипения, и для бинарных систем жидкая фаза (1) — твердая фаза (2), имеющих максимум температуры сосуществования:

$$\left.\begin{aligned}\left[x_2^{(2)}\right]_K &> \left[x_2^{(1)}\right]_K,\\ \left[x_2^{(2)}\right]_L &< \left[x_2^{(1)}\right]_L\end{aligned}\right\} \tag{44}$$

и

$$\left.\begin{aligned}\left[y_2^{(1)}\right]_K &> 0;\\ \left[y_3^{(1)}\right]_K &< 0;\end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned}\left[y_2^{(1)}\right]_L &< 0;\\ \left[y_3^{(1)}\right]_L &> 0.\end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Б. Для бинарных систем раствор (1) — пар (2), имеющих минимум давления пара и максимум температуры кипения, и для бинарных

систем жидкая фаза (1) — твердая фаза (2), имеющих минимум температуры сосуществования:

$$\left.\begin{aligned}\left[x_2^{(2)}\right]_K &< \left[x_2^{(1)}\right]_K,\\ \left[x_2^{(2)}\right]_L &> \left[x_2^{(1)}\right]_L\end{aligned}\right\} \tag{46}$$

и

$$\left.\begin{aligned}\left[y_2^{(1)}\right]_K &< 0;\\ \left[y_3^{(1)}\right]_K &> 0;\end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned}\left[y_2^{(1)}\right]_L &> 0;\\ \left[y_3^{(1)}\right]_L &< 0;\end{aligned}\right\} \tag{47}$$

В силу того что краевые условия (45) и (47) имеют различное происхождение, их следует рассматривать как различные варианты краевых условий для изотерм-изобар, концы которых расположены на одной и той же стороне треугольника Гиббса. На рис. 6 и 7 дано графическое изображение их.

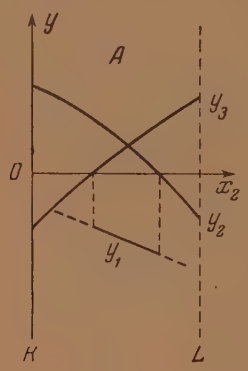



Рис. 6

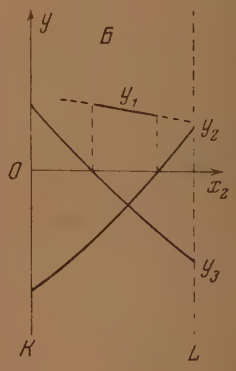



Рис. 7

Отметим, что в случае варианта А невозможно пересечение $y_2^{(1)}$- и $y_3^{(1)}$-кривой в области отрицательных значений, а в случае варианта Б невозможно пересечение указанных кривых в области положительных значений, поскольку молярная доля $x_1^{(1)}$ не может иметь минимума при однократном прохождении фазовых эффектов через нулевые значения. Поэтому на основании (7) приходим к выводу, что на участке $S_2S_3$ изотермы-изобары $KL$ (рис. 5) фазовый эффект $y_1^{(1)}$ в случае варианта краевых условий А отрицателен, а в случае варианта Б — положителен. Однако концы $y_1^{(1)}$-кривой могут располагаться в любой области значений.

В табл. 2 рассмотрены термодинамически возможные типы и варианты изотерм-изобар, концы которых лежат на одной и той же стороне (по условию на стороне $A_2A_3$) треугольника Гиббса.

Содержание табл. 2 аналогично содержанию табл. 1. Изотермы-изобары рассматриваемой группы могут встречаться и тогда, когда фаза, сосуществующая с жидкой фазой, содержит не три, а два компонента ($A_2$ и $A_3$).

В этом случае условие устойчивости (11) для жидкой фазы имеет вид:

$$x_2^{(2)}y_2^{(1)} + x_3^{(2)}y_3^{(1)} > 0. \tag{48}$$

Из (48) следует что фазовые эффекты компонентов, образующих двухкомпонентную фазу, не могут быть вместе отрицательными. Поэтому вариант краевых условий Б для данного случая невозможен.

Таблица 2

**Типы и варианты изотерм-изобар, концы которых лежат на одной и той же стороне $A_2A_3$ треугольника Гиббса**

| № типа | Типичные свойства изотерм-изобар | Типы сочетания фазовых эффектов | Возможные варианты сочетаний фазовых эффектов | Обозначение изотермы-изобары |
|---|---|---|---|---|
| I | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,T} \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 0$ | А. $y_2 \geqslant y_3 > y_1$; $y_3 > y_2 > y_1$; $\varphi_1 < 0$; $\varphi_2 \geqslant 0$; $0 > \varphi_2 > \varphi_1$ | 1) $y_1 < y_2$ и $y_3$ | $KS_3M_1S_2L$ |
| | Максимум $x_1$ | Б. $y_1 > y_3 \geqslant y_2$; $y_1 > y_2 > y_3$; $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2 \leqslant 0$; $\varphi_1 > \varphi_2 > 0$ | 1) $y_1 > y_2$ и $y_3$ | $KS_3M_1S_2L$ |
| II | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,T} \begin{cases} < 0 \\ = \mp\infty \\ > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{cases}$ | А. $y_2 > y_1 \geqslant y_3$; $y_2 \geqslant y_3 > y_1$; $y_3 > y_2 > y_1$; $\varphi_2 > \varphi_1 \geqslant 0$; $\varphi_1 < 0$; $\varphi_2 \geqslant 0$; $0 > \varphi_2 > \varphi_1$ | 1) $y_1 < 0$ | $Km_2S_3M_1S_2L$ |
| | | | 2) $y_1 \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 0$ | $KS_1m_2S_3M_1S_2L$ |
| | Максимум $x_1$, минимум $x_2$ | Б. $y_3 \geqslant y_1 > y_2$; $y_1 > y_3 \geqslant y_2$; $y_1 > y_2 > y_3$; $0 \geqslant \varphi_1 > \varphi_2$; $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2 \leqslant 0$; $\varphi_1 > \varphi_2 > 0$ | 1) $y_1 > 0$ | $Km_2S_3M_1S_2L$ |
| | | | 2) $y_1 \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} 0$ | $KS_1m_2S_3M_1S_2L$ |
| III | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,T} \begin{cases} > 0 \\ = 0 \\ > -1 \\ = -1 \\ < -1 \end{cases}$ | А. $y_2 \geqslant y_3 > y_1$; $y_3 > y_2 \geqslant y_1$; $y_3 > y_1 > y_2$; $\varphi_1 < 0$; $\varphi_2 \geqslant 0$; $0 > \varphi_2 \geqslant \varphi_1$; $0 > \varphi_1 > \varphi_2$ | 1) $y_1 < 0$ | $KS_3M_1S_2m_3L$ |
| | | | 2) $y_1 \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} 0$ | $KS_3M_1S_2m_3S_1L$ |
| | Максимум $x_1$, минимум $x_3$ | Б. $y_1 > y_3 \geqslant y_2$; $y_1 \geqslant y_2 > y_3$; $y_2 > y_1 > y_3$; $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2 \leqslant 0$; $\varphi_1 \geqslant \varphi_2 > 0$; $\varphi_2 > \varphi_1 > 0$ | 1) $y_1 > 0$ | $KS_3M_1S_2m_3L$ |
| | | | 2) $y_1 \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 0$ | $KS_3M_1S_2m_3S_1L$ |
| IV | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,T} \begin{cases} < 0 \\ = \mp\infty \\ > 0 \\ = 0 \\ > -1 \\ = -1 \\ < -1 \end{cases}$ | А. $y_2 > y_1 \geqslant y_3$; $y_2 \geqslant y_3 > y_1$; $y_3 > y_2 \geqslant y_1$; $y_3 > y_1 > y_2$; $\varphi_2 > \varphi_1 \geqslant 0$; $\varphi_1 < 0$; $\varphi_2 \geqslant 0$; $0 > \varphi_2 \geqslant \varphi_1$; $0 > \varphi_1 > \varphi_2$ | 1) $y_1 < 0$ | $Km_2S_3M_1S_2m_3L$ |
| | | | 2) $y_3 \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} 0$ | $Km_2S_3M_1S_2$—$m_3S_1L$ |
| | | | 3) $y_1 \begin{matrix} > \\ = \\ > \end{matrix} 0$ | $KS_1m_2S_3M_1$—$S_2m_3S_1L$ |
| | | | 4) $y_1 \begin{cases} > \\ = \\ < \\ = \\ > \end{cases} 0$ | $KS_1m_2S_3M_1$—$S_2m_3S_1L$ |

Таблица 2 (продолжение)

| № типа | Типичные свойства изотерм-изобар | Тип сочетания фазовых эффектов | Возможные варианты сочетаний фазовых эффектов | Обозначение изотермы-изобары |
|---|---|---|---|---|
| IV | Максимум $x_1$<br>минимум $x_2$<br>минимум $x_3$ | Б. $y_3 \geqslant y_1 > y_2$<br>$y_1 > y_3 \geqslant y_2$<br>$y_1 \geqslant y_2 > y_3$<br>$y_2 > y_1 > y_3$ | 1) $y_1 > 0$<br>2) $y_1 = 0$ | $Km_2S_3M_1S_2m_3L$<br>$Km_2S_3M_1S_2$—<br>$m_3S_1L$ |
| | | $0 \geqslant \varphi_1 > \varphi_2$<br>$\varphi_1 > 0;\ \varphi_2 \leqslant 0$<br>$\varphi_1 \geqslant \varphi_2 > 0$<br>$\varphi_2 > \varphi_1 > 0$ | 3) $y_1 = 0$<br>4) $y_1 \begin{cases} < \\ = \\ > 0 \\ = \\ < \end{cases}$ | $KS_1m_2S_3M_1$—<br>$S_2m_3L$<br>$KS_1m_2S_3M_1$—<br>$S_2m_3S_1L$ |
| V | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,\,T} \begin{cases} > -1 \\ = -1 \\ < -1 \\ = \mp\infty \\ > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{cases}$<br>Максимум $x_1$,<br>минимум $x_2$,<br>максимум $x_3$ | А. $y_1 \geqslant y_2 > y_3$<br>$y_2 \geqslant y_1 \geqslant y_3$<br>$y_2 > y_3 > y_1$<br>$y_3 > y_2 > y_1$ | 1) $y_1 = 0$ | $KM_3S_1m_2S_3$—<br>$M_1S_2L$ |
| | | $\varphi_1 \geqslant \varphi_2 > 0$<br>$\varphi_2 > \varphi_1 \geqslant 0$<br>$\varphi_1 < 0;\ \varphi_2 \geqslant 0$<br>$0 > \varphi_2 > \varphi_1$ | | |
| | | Б. $y_3 > y_2 \geqslant y_1$<br>$y_3 \geqslant y_1 > y_2$<br>$y_1 > y_3 \geqslant y_2$<br>$y_1 > y_2 > y_3$ | 1) $y_1 = 0$ | $KM_3S_1m_2S_3$—<br>$M_1S_2L$ |
| | | $0 > \varphi_2 \geqslant \varphi_1$<br>$0 \geqslant \varphi_1 > \varphi_2$<br>$\varphi_1 > 0;\ \varphi_2 \leqslant 0$<br>$\varphi_1 > \varphi_2 > 0$ | | |
| VI | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,\,T} \begin{cases} > 0 \\ = 0 \\ > -1 \\ = -1 \\ < -1 \\ = \mp\infty \\ > 0 \end{cases}$<br>Максимум $x_1$,<br>максимум $x_2$,<br>минимум $x_3$ | А. $y_2 \geqslant y_3 > y_1$<br>$y_3 > y_2 \geqslant y_1$<br>$y_3 \geqslant y_1 > y_2$<br>$y_1 > y_3 > y_2$ | 1) $y_1 = 0$ | $KS_3M_1S_2m_3$—<br>$S_1M_2L$ |
| | | $\varphi_1 < 0;\ \varphi_2 \geqslant 0$<br>$0 > \varphi_2 \geqslant \varphi_1$<br>$0 \geqslant \varphi_1 > \varphi_2$<br>$\varphi_1 > 0;\ \varphi_2 < 0$ | | |
| | | Б. $y_2 > y_3 \geqslant y_2$<br>$y_1 \geqslant y_2 > y_3$<br>$y_2 > y_1 \geqslant y_3$<br>$y_2 > y_3 > y_1$ | 1) $y_1 = 0$ | $KS_3M_1S_2m_3$—<br>$S_1M_2L$ |
| | | $\varphi_1 > 0;\ \varphi_2 < 0$<br>$\varphi_1 \geqslant \varphi_2 > 0$<br>$\varphi_2 > \varphi_1 \geqslant 0$<br>$\varphi_1 < 0;\ \varphi_2 > 0$ | | |

Таблица 2 (продолжение)

| № типа | Типичные свойства изотерм-изобар | Тип сочетания фазовых эффектов | Возможные варианты сочетаний фазовых эффектов | Обозначение изотермы-изобары |
|---|---|---|---|---|
| VII | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,\,T}$ $<-1$, $=\mp\infty$, $>0$, $=0$, $>-1$, $=-1$, $<-1$, $=\mp\infty$, $>0$ | А. $y_2>y_1\geqslant y_3$; $y_2\geqslant y_3>y_1$; $y_3>y_2\geqslant y_1$; $y_3\geqslant y_1>y_2$; $y_1>y_3>y_2$; $\varphi_2>\varphi_1\geqslant 0$; $\varphi_1<0;\ \varphi_2\geqslant 0$; $0>\varphi_2\geqslant\varphi_1$; $0\geqslant\varphi_1>\varphi_2$; $\varphi_1>0;\ \varphi_2<0$ | 1) $y_1 \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} 0$ | $Km_2S_3M_1S_2m_3$—$S_1M_2L$ |
| | Максимум $x_1$, минимум $x_2$, максимум $x_2$, минимум $x_3$ | Б. $y_3\geqslant y_1>y_2$; $y_1>y_3\geqslant y_2$; $y_1\geqslant y_2>y_3$; $y_2>y_1\geqslant y_3$; $y_2>y_3>y_1$; $0\geqslant\varphi_1>\varphi_2$; $\varphi_1>0;\ \varphi_2\leqslant 0$; $\varphi_1\geqslant\varphi_2>0$; $\varphi_2>\varphi_1\geqslant 0$; $\varphi_1<0;\ \varphi_2>0$ | 2) $y_1 \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 0$ | $Km_2S_3M_1S_2$—$m_3S_1M_2L$ |
| VIII | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,\,T}$ $>-1$, $=-1$, $<-1$, $=\mp\infty$, $>0$, $=0$, $>-1$, $=-1$, $<-1$ | А. $y_1\geqslant y_2>y_3$; $y_2>y_1\geqslant y_3$; $y_2\geqslant y_3>y_1$; $y_3>y_2\geqslant y_1$; $y_3>y_1>y_2$; $\varphi_1\geqslant\varphi_2>0$; $\varphi_2>\varphi_1\geqslant 0$; $\varphi_1<0;\ \varphi_2\leqslant 0$; $0>\varphi_2\geqslant\varphi_1$; $0>\varphi_1>\varphi_2$ | 1) $y_1 \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 0$ | $KM_3S_1m_2S_3$—$M_1S_2m_3L$ |
| | Максимум $x_1$, минимум $x_2$, минимум $x_3$, максимум $x_3$ | Б. $y_3>y_2\geqslant y_1$; $y_3\geqslant y_1>y_2$; $y_1>y_3\geqslant y_2$; $y_1\geqslant y_2>y_3$; $y_2>y_1>y_3$; $0>\varphi_2\geqslant\varphi_1$; $0\geqslant\varphi_1>\varphi_2$; $\varphi_1>0;\ \varphi_2\geqslant 0$; $\varphi_1\geqslant\varphi_2>0$; $\varphi_2>\varphi_1>0$ | 2) $y_1 \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} 0$ | $KM_3S_1m_2S_3$—$M_1S_2m_3L$ |
| IX | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,\,T}$ $>-1$, $=-1$, $<-1$, $=\mp\infty$, $>0$, $=0$, $>-1$, $=-1$, $<-1$, $=\mp\infty$, $>0$ | А. $y_1\geqslant y_2>y_3$; $y_2>y_1\geqslant y_3$; $y_2\geqslant y_3>y_1$; $y_3>y_2\geqslant y_1$; $y_3\geqslant y_1>y_2$; $y_1>y_3>y_2$; $\varphi_1\geqslant\varphi_2>0$; $\varphi_2>\varphi_1\geqslant 0$; $\varphi_1<0;\ \varphi_2\geqslant 0$; $0>\varphi_2\geqslant\varphi_1$; $0\geqslant\varphi_1>\varphi_2$; $\varphi_1>0;\ \varphi_2<0$ | 1) $y_1 \begin{cases} > \\ = \\ < 0 \\ = \\ > \end{cases}$ | $KM_3S_1m_2$—$S_3M_1S_2m_3$—$S_1M_2L$ |

Таблица 2 (продолжение)

| № типа | Типичные свойства изотерм-изобар | Типы сочетания фазовых эффектов | Возможные варианты сочетаний фазовых эффектов | Обозначение изотермы-изобары |
|---|---|---|---|---|
| IX | Максимум $x_1$, минимум $x_2$, максимум $x_2$, минимум $x_3$, максимум $x_3$ | Б. $y_3 > y_2 \geqslant y_1$; $y_3 \geqslant y_1 > y_2$; $y_1 > y_3 \geqslant y_2$; $y_1 \geqslant y_2 > y_3$; $y_2 > y_1 \geqslant y_3$; $y_2 > y_3 > y_1$ | 1) $y_1 \begin{cases} < \\ = \\ > 0 \\ = \\ < \end{cases}$ | $KM_3S_1m_2$— $S_3M_1S_2m_3$— $S_1M_2L$ |
| | | $0 > \varphi_2 \geqslant \varphi_1$; $0 \geqslant \varphi_1 > \varphi_2$; $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2 \leqslant 0$; $\varphi_1 \geqslant \varphi_2 > 0$; $\varphi_2 > \varphi_1 \geqslant 0$; $\varphi_1 < 0$; $\varphi_2 > 0$ | | |

## О форме замкнутых изотерм-изобар

Замкнутые изотермы-изобары встречаются тогда, когда тройная система имеет экстремум давления и температуры сосуществования фаз. В случае замкнутых изотерм-изобар любая их точка может рассматриваться как конец и начало. Для анализа формы замкнутой изотермы-изобары удобно разбить последнюю на две части, разделенные точками касания секущих, выходящих из какой-нибудь вершины треугольника Гиббса. На рис. 8 замкнутая изотерма-изобара в переменных состава жидкой (первой) фазы разбита на две части $S_1QS_1'$ и $S_1RS_1'$, где $S_1$ и $S_1'$ — точки касания секущих, выходящих из вершины треугольника $A_1$.

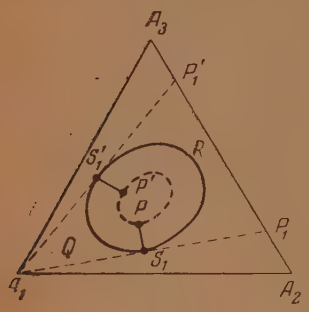



Рис. 8

Так как в точках $S_1$ и $S_1'$ выполняется условие

$$y_1^{(1)} = 0, \tag{49}$$

то для них справедливо

$$\left.\begin{aligned} x_2^{(1)} y_2^{(1)} + x_3^{(1)} y_3^{(1)} = 0, \\ x_2^{(2)} y_2^{(1)} + x_3^{(2)} y_3^{(1)} > 0. \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Отсюда находим

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix} y_2^{(1)} < 0 \\ \begin{vmatrix} x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix} y_3^{(1)} > 0. \end{aligned} \tag{51}$$

Согласно (51) фазовые эффекты $y_2^{(1)}$ и $y_3^{(1)}$ в точках $S_1$ и $S_1'$ имеют различные знаки. Знак определителя, стоящего в неравенствах (51), зависит от типа экстремума давления и температуры сосуществования фаз и от того, к какой точке ($S_1$ или $S_1'$) он относится. В случае систем раствор (1) — пар (2), имеющих максимум давления пара и минимум температуры кипения, и систем жидкая фаза (1) — твердая фаза (2), имеющих максимум температуры сосуществования фаз, изотерма-изобара в переменных состава жидкой фазы будет заключать внутри себя соответствующую изотерму-изобару в переменных состава другой фазы (рис. 8). При изменении типов экстремумов на противоположные изотермы-изобары меняются местами.

Согласно (51) в точках $S_1$ и $S_1'$ должны выполняться следующие условия.

А. Для тройных систем раствор (1) — пар (2), имеющих максимум давления пара и минимум температуры кипения, и для тройных систем жидкая фаза (1) — твердая фаза (2), имеющих максимум температуры сосуществования:

$$\left.\begin{aligned} &\begin{vmatrix} x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix}_{S_1} > 0, \\ &\begin{vmatrix} x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix}_{S_1'} < 0 \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

и

$$\left.\begin{aligned} &[y_1^{(1)}]_{S_1} = 0, \\ &[y_2^{(1)}]_{S_1} < 0, \\ &[y_3^{(1)}]_{S_1} > 0, \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} &[y_1^{(1)}]_{S_1'} = 0, \\ &[y_2^{(1)}]_{S_1'} > 0, \\ &[y_3^{(1)}]_{S_1'} < 0. \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Б. Для тройных систем раствор (1) — пар (2), имеющих минимум давления пара и максимум температуры кипения, и для тройных систем жидкая фаза (1) — твердая фаза (2), имеющих минимум температуры сосуществования:

$$\left.\begin{aligned} &\begin{vmatrix} x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix}_{S_1} < 0, \\ &\begin{vmatrix} x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} & x_2^{(2)} \end{vmatrix}_{S_1'} > 0 \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

и

$$\left.\begin{aligned} &[y_1^{(1)}]_{S_1} = 0, \\ &[y_2^{(1)}]_{S_1} > 0, \\ &[y_3^{(1)}]_{S_1} < 0, \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} &[y_1^{(1)}]_{S_1'} = 0; \\ &[y_2^{(1)}]_{S_1'} < 0; \\ &[y_3^{(1)}]_{S_1'} > 0. \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Замкнутые изотермы-изобары характеризуются существованием двух точек касания секущих, выходящих из данной вершины треугольника Гиббса.

На основании краевых условий (53) и (55) для частей замкнутых изотерм-изобар $S_1QS_1'$ и $S_1RS_1$ и условия, что все три фазовых эффекта не могут иметь одинаковых знаков, приходим к выводу, что возможен только один тип замкнутых изотерм-изобар, имеющих по две секущих-касательных из каждой вершины треугольника. Характеристика этого типа дана в табл. 3.

В столбцах 2 и 3 табл. 3 неравенства приведены в последовательности, соответствующей движению по изотерме-изобаре из точки $S_1$ по часовой стрелке.

В заключение обсуждения форм изотерм-изобар отметим, что часто встречаются такие случаи, когда некоторые части изотерм-изобар расположены в области метастабильных или лабильных состояний. В связи с этим изотермы-изобары могут иметь

незаконченную форму. В табл. 1, 2 и 3 рассмотрены формы полных изотерм-изобар. Путем отбрасывания соответствующих цепей неравенств для фазовых эффектов, приведенных в трех столбцах указанных таблиц, можно получить различные сочетания фазовых эффектов для неполных изотерм-изобар.

Таблица 3

| № типа | Типичные свойства изотерм-изобар | Тип сочетания фазовых эффектов | Обозначение изотермы-изобары |
|---|---|---|---|
| I | $\left[\frac{dx_1}{dx_2}\right]_{p,T}$ $<-1$, $=-1$, $>-1$, $=0$, $>0$, $=\pm\infty$, $<-1$, $=-1$, $>-1$, $=0$, $>0$, $=\pm\infty$, $<-1$ | А. $y_3>y_1\geqslant y_2$; $y_3\geqslant y_2>y_1$; $y_2>y_3\geqslant y_1$; $y_2\geqslant y_1>y_3$; $y_1>y_2\geqslant y_3$; $y_1\geqslant y_3>y_2$; $y_3>y_1>y_2$ | $S_1m_3S_2M_1S_3m_2$ — $S_1M_3S_2m_1S_3M_2S_1$ |
| | | $0>\varphi_1\geqslant\varphi_2$; $0\geqslant\varphi_2>\varphi_1$; $\varphi_1\leqslant 0;\ \varphi_2>0$; $\varphi_2\geqslant\varphi_1>0$; $\varphi_1>\varphi_2\geqslant 0$; $\varphi_1\geqslant 0;\ \varphi_2<0$; $0>\varphi_1>\varphi_2$ | |
| | | Б. $y_2\geqslant y_1>y_3$; $y_1>y_2\geqslant y_3$; $y_2>y_3\geqslant y_1$; $y_3>y_1\geqslant y_2$; $y_3\geqslant y_2>y_1$; $y_2>y_3\geqslant y_1$; $y_2>y_1>y_3$ | $S_1m_3S_2M_1S_3m_2$ — $S_1M_3S_2m_1S_3M_2S_1$ |
| | | $\varphi_2\geqslant\varphi_1>0$; $\varphi_1>\varphi_2\geqslant 0$; $\varphi_1\leqslant 0;\ \varphi_2>0$; $0>\varphi_1\geqslant\varphi_2$; $0\geqslant\varphi_2>\varphi_1$; $\varphi_1\leqslant 0;\ \varphi_2>0$; $\varphi_2>\varphi_1>0$ | |

## О форме изотерм растворимости

Автором статьи было показано [4], что строгое дифференциальное уравнение изотерм растворимости для тройных систем твердая фаза (1) — раствор (2) — пар (3) и жидкая фаза (1) — жидкая фаза (2) — пар (3) имеет следующий вид:

$$\left[\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right]_T=-\frac{\begin{vmatrix}\varphi_1^{(21)} & v_{21}\\ \varphi_1^{(23)} & v_{23}\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}\varphi_2^{(21)} & v_{21}\\ \varphi_2^{(23)} & v_{23}\end{vmatrix}}, \tag{56}$$

где величины $\varphi_1^{(23)}$, $\varphi_2^{(23)}$ и $v_{23}$ аналогичны величинам $\varphi_1^{(21)}$ $\varphi_2^{(21)}$ и $v_{21}$, выражаемым по формулам (16), (17) и (19). При невысоких давлениях молярный объем пара намного больше молярных объемов конденсированных фаз и поэтому

$$v_{23}\gg v_{21}. \tag{57}$$

При условии (57) уравнение (56) можно записать с большой степенью приближения следующим образом:

$$\left[\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right]_T\approx\frac{\varphi_1^{(21)}}{\varphi_2^{(21)}}. \tag{58}$$

Отсюда следует, что изотермы растворимости для тройных трехфазных систем типа твердая фаза (1) — раствор (2) — пар (3) и жидкая фаза (1) — жидкая фаза (2) — пар (3) при невысоких давлениях сосуществования трех фаз с большой точностью совпадают с изотермами-изобарами для соответствующих тройных двухфазных систем твердая фаза (1) — раствор (2) и жидкая фаза (1) — жидкая фаза (2). Поэтому изложенный метод анализа формы изотерм-изобар для тройных двухфазных систем при условии (57) может быть применен к изотермам растворимости указанных тройных трехфазных систем.

В случае изотерм растворимости твердых тел в жидкостях возможно различать в зависимости от местоположения концов такие же три группы кривых, что и в случае изотерм-изобар. Поэтому данные табл. 1, 2 и 3 целиком и полностью приложимы к изотермам растворимости для тройных трехфазных систем типа твердая фаза (1) — раствор (2) — пар (3) [1]. Необходимо иметь в виду, что некоторые части изотерм растворимости могут быть расположены в области метастабильных или лабильных состояний. В этом случае данные таблиц, относящиеся к нереализуемым или неисследованным частям изотерм растворимости, должны быть отброшены.

Как уже указывалось, изложенный метод анализа формы изотерм-изобар приложим также и к изотермическим кривым расслаивания тройных растворов. Однако в случае кривых расслаивания можно встретиться с новыми вариантами краевых условий, поскольку концами этих кривых могут быть критические точки. Поэтому изотермы расслаивания требуют особого рассмотрения.

## Выводы

1. Введено понятие фазовых эффектов как естественных характеристик влияния изменения состава фаз в результате фазовых процессов (т. е. по нодам) на химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах.

2. Выражено через фазовые эффекты дифференциальное уравнение изотерм-изобар.

3. Установлена непосредственная связь между формой изотерм-изобар и сочетанием фазовых эффектов.

4. Сформулированы три теоремы, устанавливающие эту связь.

5. Рассмотрены термодинамически возможные формы изотерм-изобар.

6. Показано, что изложенный метод анализа форм изотерм-изобар применим к изотермам растворимости.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
29. III. 1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин, Вестн. Ленингр. ун-та, 8, 169, 1954.
2. Д. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, М.—Л., 1950.
3. Д. П. Коновалов, ЖРФ-ХО, 16, 11, 1884.
4. А. В. Сторонкин, Вестн. Ленингр. ун-та, 2, 115, 1954.

# ОБ ОДНОМ СЛУЧАЕ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

*М. М. Павлюченко*

Исследования кинетики реакций окисления смоляных кислот и их солей молекулярным кислородом показали, что скорость в зависимости от времени во многих случаях хорошо выражается уравнениями

$$\frac{dv}{dt} = \alpha(1 - e^{-kt}), \qquad \frac{dv}{dt} = \beta + \gamma t. \tag{1}$$

Выводу этих уравнений и их применение к анализу экспериментальных данных по окислению солей абиетиновой кислоты и посвящена настоящая работа.

Несмотря на большое число теоретических работ, посвященных кинетике гетерогенных реакций, протекающих с участием твердых тел, рассматриваемый нами ниже случай в литературе не приводится.

Реакция окисления смоляных кислот и их солей протекает по схеме:

$$A_{\text{тв}} + nO_2 \rightarrow AO_{2n\text{тв}}$$

В результате реакции исчезает твердая фаза исходного вещества и образуется новая твердая фаза продукта реакции. Характерной особенностью таких реакций является локализация процесса на межфазовой границе.

Рентгенографические исследования показывают, что образующийся твердый продукт реакции находится в аморфном состоянии и сохраняет при этом внешнюю форму кристаллов неокисленной соли. Окисление солей абиетиновой кислоты, абиетатов кальция, бария, серебра, натрия и других при температурах 30° С протекает с нарастанием скорости, которая проходит через максимум, а затем убывает до нуля. Зависимость скорости реакции от времени выражается типичной для этих реакций колоколообразной кривой. Уравнения (1) могут быть получены на основании следующей схемы протекания реакции окисления. Допустим, что кристаллы реагирующих веществ имеют форму пластинки, и реакция начинается на отдельных центрах, расположенных на поверхности одной из граней пластинки. Начавшаяся от активного центра реакция распространяется в одном направлении в глубь кристалла с постоянной линейной скоростью. Число центров, вступающих в реакцию и доля прореагировавшей поверхности подчиняются закону мономолекулярных реакций.

Введем следующие обозначения: $n_0$ — число активных центров, расположенных на одной из граней, могущих вступить в реакцию; $S_0$ — поверхность грани, вступающей в реакцию; $\sigma$ — площадь сечения, распространяющаяся от активного центра зоны реакции; $u$ — линейная скорость передвижения реакции; $l$ — толщина пластинки.

Число вступивших в реакцию активных центров к моменту времени $t$ равно

$$n(t) = n_0(1 - e^{-\varphi t}). \tag{2}$$

Прирост объема прореагировавшего вещества за время $dt$ в момент времени $t$ равен

$$dV = \sigma u dt n(t). \tag{3}$$

Объем прореагировавшего вещества за время $t$ равен

$$V = \sigma u \int_0^t n(t)\, dt. \tag{4}$$

Подставляя в уравнение (4) вместо $n(t)$ его значение из уравнения (2), получаем

$$V = \sigma u n_0 \left\{ t + \frac{e^{-\varphi t} - 1}{\varphi} \right\}. \tag{5}$$

Реакция, начавшаяся от активных центров, имевшихся в начальный момент времени, когда $t = 0$, достигает противоположной грани к моменту времени $t = l/u$. Следовательно, уравнение (5) действительно до момента $t \leqslant l/u$. Начиная с момента $t = l/u$, число возникших в единицу времени новых активных центров будет меньше числа центров, реакция от которых достигла противоположной грани и прекратилась. Следовательно, этому моменту времени на кривой скорость — время должен отвечать максимум.

Продифференцировав уравнение (5) по $t$, получим уравнение зависимости скорости реакции от времени

$$\frac{dv}{dt} = \sigma u n_0 (1 - e^{-\varphi t}), \tag{6}$$

из которого следует, что скорость реакции с течением времени увеличивается. Уравнение (6), как и уравнение (5), действительно до максимума. Так как время достижения его определяется величиной $t = l/u$, то количество прореагировавшего вещества до максимума будет зависеть от толщины слоя пластинки, от скорости передвижения реакции в глубь кристалла. Из уравнения (6) следует, что если константа скорости возникновения центров реакции велика и все они ($n_0$) вступают в реакцию практически в начальный момент, последним членом правой части уравнения (6) можно пренебречь, и скорость реакции на всем протяжении будет оставаться постоянной.

Если константа возникновения активных центров мала, а скорость линейного передвижения реакции велика, то объем вещества прореагировавшего до максимума, будет равен практически нулю, и реакция будет начинаться с максимальной скорости и убывать с течением времени. После максимума скорость реакции будет подчиняться другому уравнению. Центры, вступившие в реакцию за время $t - l/u$, достигнут ко времени $t$ противоположной грани, и начавшаяся от них реакция прекратится. Число таких центров будет определяться уравнением:

$$n(t - l/u) = n_0 [1 - e^{-\varphi(t - l/u)}]. \tag{7}$$

Число центров, возникающих от начала опыта к моменту времени $t$, равно

$$n(t) = n_0 (1 - e^{-\varphi t}). \tag{8}$$

Число центров, от которых начавшаяся реакция будет продолжаться, равно

$$n(t) - n(t - l/u) = n. \tag{9}$$

Подставляя в уравнение (9) вместо $n(t)$ и $n(t-l/u)$ их значения, получаем

$$n = n_0 e^{-\varphi t}(e^{\varphi l/u} - 1). \tag{10}$$

Изменение объема прореагировавшего вещества за время $dt$ равно

$$dV = \sigma u n dt. \tag{11}$$

Объем прореагировавшего вещества после максимума равен

$$V = \int_{l/u}^{t} \sigma u n_0 e^{-\varphi t}(e^{\varphi l/u} - 1)\, dt = K[1 - e^{-\varphi(t-\tau)}], \tag{12}$$

где

$$\tau = l/u,\ K = \frac{\sigma u n_0}{\varphi}(1 - e^{\varphi l/u}).$$

Количество прореагировавшего вещества после максимума, как видно из уравнения (12), подчиняется тому же уравнению, что и мономолекулярные реакции.

Разлагая функцию $e^{-\varphi t}$ в ряд и ограничиваясь при $\varphi \ll 1$ первыми тремя членами ряда, получаем

$$V = \sigma u \frac{n_0 \varphi t^2}{2} = dt^2. \tag{13}$$

Полученные уравнения сохраняют свою силу и в этом случае, когда активные центры возникают на двух противоположных гранях, причем скорость их возникновения подчиняется тем же законам. Время достижения максимума, если активные центры возникают одновременно на противоположных гранях и скорость их возникновения подчиняется уравнению первого порядка, будет равна $l/2u$. В остальных случаях для кристаллов другой формы зависимость $v$ от $t$ должна оставаться та же, но время достижения максимума будет выражаться более сложной зависимостью, чем отношением $l/2u$.

Если поверхность реагирующего кристалла неоднородна и центры, расположенные на ней, по своей активности значительно отличаются друг от друга, то протекание реакций будет подчиняться другим уравнениям, отличным от полученных нами.

Пусть на поверхности имеется $n'$ центров с высокой реакционной способностью. Такую реакционную способность будут иметь частицы, прилегающие к местам нарушений кристаллической решетки (дырки, посторонние включения и т. д.). Все они практически могут вступить в реакцию в начальный период, и количество прореагировавшего вещества в зависимости от времени будет выражаться уравнением

$$V_1 = n' \sigma u t. \tag{14}$$

Остальные центры $(n_0 - n')$ значительно менее реакционноспособны, и вступление их в реакцию подчиняется закону мономолекулярных реакций. Объем прореагировавшего вещества будет равен

$$V_2 = (n_0 - n')\sigma u \left\{ t + \frac{e^{-\varphi t} - 1}{\varphi} \right\}$$

или (15)

$$V_2 = (n_0 - n')\sigma u \varphi t^2.$$

Общее количество прореагировавшего вещества за время $t$ равно

$$V_1 + V_2 = \sigma u n' t + \sigma u \varphi t^2 n'' = V, \qquad (16)$$

где $n'' = n_0 - n'$.

Совершенно аналогичное уравнение получается и в том случае, если реакция началась на некотором числе активных центров до опыта. Если учесть и то количество вещества, которое прореагировало до опыта, то уравнение (16) перейдет в уравнение

$$V = c + \sigma u n' t + \sigma u n'' \varphi t^2. \qquad (17)$$

Полученные уравнения описывают реакцию от начала до конца и в том случае, когда кристаллы реагирующего вещества имеют игольчатую форму и центры реакции возникают на концах кристаллов. Вытекающие из рассмотренной схемы реакции уравнения, подтверждаются данными по окислению солей абиетиновой кислоты.

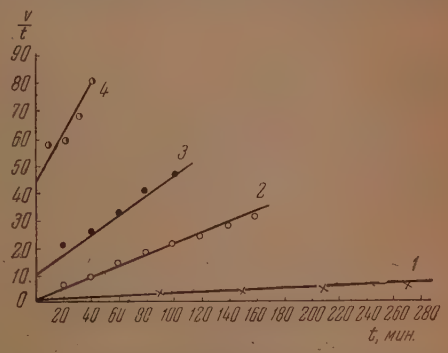



Рис. 1. Зависимость $\frac{V}{t}$ от $t$ для реакции окисления кислородом абиетата серебра при температурах. Кривая — *1* — 40°; кривая *2* — 50°; кривая *3* — 60° и кривая *4* — 70°

Экспериментальные данные по кинетике окисления абиетата серебра при температурах 40, 50, 60, 70, 80 и 90° С нами изложены в одной из опубликованных работ [1]. Кинетический анализ данных в этой работе не был дан. Количество прореагировавшего вещества при температурах 40, 50° в зависи-

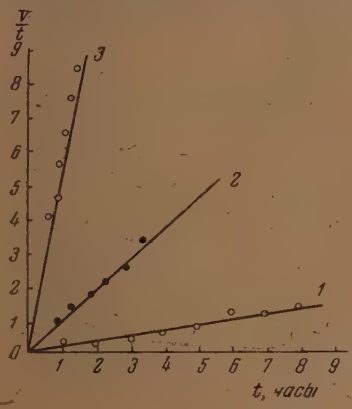



Рис. 2. Зависимость $\frac{V}{t}$ от $t$ для реакции окисления кислородом абиетата магния при температурах: кривая *1* — 30°, кривая *2* — 40° и кривая *3* — 50°

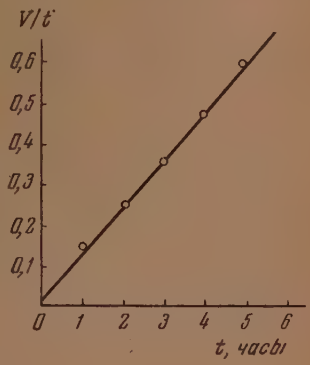



Рис. 3. Зависимость $\frac{V}{t}$ от $t$ для реакции окисления абиетата свинца кислородом при температуре 50°

мости от времени выражается уравнением (13). Если откладывать на оси ординат $V/t$, на оси абсцисс $t$, то для указанных температур эта зависимость выражается, как видно из кривых *1* и *2* рис. 1, прямой линией. При температурах 60 и 70° С кинетические данные укладываются в уравнение (16). Зависимость $V/t$ от $t$ выражается прямыми *3* и *4* рис. 1. При этих температурах значительная часть активных центров вступает

в реакцию в начальный момент. Чем выше температура, тем больше их вступает в реакцию в начальный момент,

Окисление абиетата магния при 30, 40 и 50° С, как и окисление абиетата серебра, протекает с нарастанием скорости, которая проходит через максимум и затем убывает. Анализ экспериментальных данных, полученных при этих температурах, проводился также при помощи уравнения (13). Результаты вычислений представлены кривыми *1*, *2*, *3*, рис. 2. На оси ординат отложены значения $V/t$, на оси абсцисс $t$. Кинетический ход кривых окисления абиетата свинца при 50° С, содержащего кристаллизационную воду, тот же, что и у ранее названных абиетатов.

Зависимость $V/t$ от $t$ до максимума для указанной реакции окисления представлена на рис. 3. Все точки хорошо укладываются на прямую линию.

Окисление указанных абиетатов проводилось при давлении кислорода порядка атмосферного.

## ВЫВОДЫ

1. Получены уравнения для случая линейного распространения реакции от активных центров, возникающих во времени по закону мономелекулярных реакций, описывающие реакцию, в случае пластинчатых кристаллов, от начала до конца.

2. Показана применимость полученных уравнений к реакциям окисления кислородом абиетатов серебра, магния и свинца, содержащего кристаллизационную воду.

3. Полученные экспериментальные данные и их согласие с уравнениями (13) и (14) позволяют считать, что начавшаяся от активных центров реакция распространяется в одном направлении.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступила
12. IV. 1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Павлюченко, И. И. Чекалинская и В. М. Акулович, Журн. физ. химии, 25, 976, 1951.

# ТЕОРИЯ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТ В РАСТВОРАХ

*Н. А. Измайлов*

На основании новой схемы диссоциации кислот выведено уравнение, характеризующее зависимость силы кислот от физических и химических свойств растворителей. Выведенное уравнение дает возможность по независимым данным количественно оценить влияние растворителей на силу кислот и оценить величину дифференцирующего действия растворителей на силу кислот.

## КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И СИЛА КИСЛОТ В РАСТВОРАХ

Как было показано нами в ряде работ [1], диссоциация кислот на ионы в растворах зависит от ряда сопряженных равновесий. Можно представить, что вначале происходит взаимодействие кислот с растворителями с образованием продуктов присоединения различного состава и различной полярности [2—4]

$$HA + nM \rightleftarrows HAM_n.$$

Соединение $HAM_n$ в результате дальнейшей сольватации диссоциирует с образованием сольватированных ионов:

$$HAM_n + mM \rightleftarrows MH^+_{сол} + A^-_{сол}.$$

Образовавшиеся ионы в растворителях с низкой диэлектрической постоянной взаимодействуют между собой с образованием ионных пар [4,5]:

$$MH^+_{сол} + A^-_{сол} \rightleftarrows MH^+_{сол}A^-_{сол}.$$

Соотношение между концентрациями (активностями) продуктов этих реакций $HA$, $HAM_n$, $MH^+_{сол}$, $A^-_{сол}$, $MH^+_{сол}$, $A^-_{сол}$ зависит от свойств $HA$ и $M$, т. е. от свойств кислоты и растворителя, а также от их концентраций.

Процесс ассоциации кислот во многих случаях сопровождается изменением степени кислоты и растворителя, т. е. сопровождается реакциями:

$$(HA)_s \rightleftarrows s\,HA,$$

$$M_t \rightleftarrows M_{t-1} + M.$$

Однако влияние этих равновесий на силу кислот сказывается только в концентрированных растворах. В разведенных растворах, в которых определяются термодинамические константы, предпоследняя из написанных реакций обычно проходит до конца, а последняя реакция практически еще не начинается. Например, в очень концентрированных водных растворах молекулы азотной кислоты ассоциированы; при добавлении воды ассоциаты уступают место продуктам взаимодействия азотной кислоты с водой состава $HNO_3 \cdot H_2O$ [4] и $HNO_3 \cdot 3H_2O$ [3]; одновременно изменяется степень ассоциации воды. При дальнейшем разведении эти продукты диссоциируют на сольватированные ионы. Если при этом диэлектрическая постоянная раствора не велика, как это имеет место в смеси диоксана

с водой, ионы азотной кислоты образуют «ионные молекулы» — ионные двойники.

Константы равновесия в приведенных выше реакциях могут быть выражены так: константа первой реакции — константа нестойкости

$$K^*_{\text{нест}} = \frac{a^*_{\text{HA}}}{a^*_{\text{HAM}_n}}. \tag{1}$$

Индекс * над $a$ показывает, что активности отнесены к бесконечно разбавленному раствору HA в растворителе M; величина $a^*_{\text{M}}$ — число молей растворителя — внесена в константу как величина постоянная в разведенном растворе. Константу второго равновесия, также принимая во внимание постоянство величины $a^*_{\text{M}}$, выразим следующим уравнением:

$$K_{\text{дис}} = \frac{a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{A}^-_{\text{сол}}}}{a^*_{\text{HAM}_n}}. \tag{2}$$

и, наконец, константу третьего равновесия запишем

$$K^{-1}_{\text{асс}} = \frac{a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{A}^-_{\text{сол}}}}{a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}\text{A}^-_{\text{сол}}}}. \tag{3}$$

Константа диссоциации кислоты, определенная обычными методами из данных об электропроводности или из данных о потенциалах цепей с переносом или без переноса ($K_{\text{об}}$), т. е. при помощи методов, оценивающих непосредственно активность ионов и определяющих активность остальных веществ (не участвующих в переносе тока и не определяющих потенциалов электродов) по разности, представляет отношение:

$$K_{\text{об}} = \frac{a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{A}^-_{\text{сол}}}}{a^*_{\text{недисс.вещ}}},$$

в котором величина $a^*$ недиссоцированного вещества определяется суммой из активности свободных молекул кислоты, активности продукта присоединения и активности ионных пар, т. е.

$$a^*_{\text{недисс.вещ}} = a^*_{\text{HA}} + a^*_{\text{HAM}_n} + a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}\text{A}^-_{\text{сол}}}.$$

Такое суммирование основано на том, что в разведенных растворах, к которым относятся термодинамические константы, $a^* = C$ и $\gamma^* = 1$. Тогда

$$K_{\text{об}} = \frac{a_{\text{MH}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{A}^-_{\text{сол}}}}{a^*_{\text{HA}} + a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}\text{A}^-_{\text{сол}}} + a^*_{\text{HAM}_n}}. \tag{4}$$

Выразив в уравнении (4) активности $a^*_{\text{HA}}$, $a^*_{\text{HAM}_n}$ и $a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}\text{A}^-_{\text{сол}}}$ через активность сольватированных ионов при помощи уравнений (1), (2) и (3), получим

$$K_{\text{об}} = \frac{a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{A}^-_{\text{сол}}}}{\dfrac{a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{A}^-_{\text{сол}}}}{K_{\text{дисс}} K^{*-1}_{\text{нест}}} + \dfrac{a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{A}^-_{\text{сол}}}}{K_{\text{дисс}}} + \dfrac{a^*_{\text{MH}^+_{\text{сол}}} a^*_{\text{A}^-_{\text{сол}}}}{K^-_{\text{дисс}}}} =$$

$$= \frac{1}{\dfrac{1}{K_{\text{дисс}} \cdot K^{*-1}_{\text{нест}}} + \dfrac{1}{K_{\text{дисс}}} + \dfrac{1}{K^{-1}_{\text{асс}}}} = \frac{1}{\dfrac{K^*_{\text{нест}} + 1}{K_{\text{дисс}}} + \dfrac{1}{K^{-1}_{\text{асс}}}}.$$

Для удобства полученное уравнение запишем в виде:

$$K_{об}^{-1} = (K_{нест}^{*} + 1) K_{дисс}^{-1} + K_{асс}. \quad (5)$$

Из уравнения следует, что обратная величина обычной константы диссоциации (константа ассоциации) является суммой постоянных величин, характеризующих превращение ионов в недиссоциированные молекулы НА и $НАМ_n$ и в ионные двойники $МН^{+}_{сол}А^{-}_{сол}$, следовательно, является постоянной величиной.

Для ряда частных случаев уравнение (5) упрощается и принимает иной вид.

В растворителях с высокой диэлектрической постоянной (больше 20) отсутствует ассоциация ионов и $K_{об}^{-1} = K_{дисс}^{-1}(K_{нест}^{*} + 1)$, в средах с очень низкой диэлектрической постоянной $K_{об}^{-1} = K_{асс}$, так как $K_{дисс}^{-1}(K_{нест}^{*} + 1) \ll K_{асс}$.

Обычно ошибочно принимают, что кислота становится сильной, когда $K_{об}^{-1} = 1 (pK = -\lg K = 0)$. В действительности кислота, как и всякий другой электролит, становится сильной, когда $K_{об}^{-1} = 0$, а $K_{об} = \infty$, т. е. когда в растворе отсутствуют молекулы ($K_{дисс}^{-1} = 0$) и ионные ассоциаты ($K_{асс} = 0$).

## ВЫВОД ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЗАВИСИМОСТИ СИЛЫ КИСЛОТЫ ОТ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Рассмотрим влияние растворителей со сравнительно высокой диэлектрической постоянной, в которых отсутствует ассоциация ионов ($K_{асс} = 0$). В этом случае

$$K'_{об} = \frac{K_{дисс}}{K_{нест}^{*} + 1}. \quad (6)$$

Рассмотрим сначала влияние растворителя на величину константы диссоциации

$$K_{дисс} = \frac{a^{*}_{МН^{+}_{сол}} a^{*}_{А^{-}_{сол}}}{a^{*}_{НАМ_n}}.$$

Для этого запишем константу реакции $НА \rightleftarrows H^{+} + A^{-}$, протекающей в среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной, химически не взаимодействующей с веществом НА. Константа этой реакции, выраженная через единые активности (см. ниже), отнесенная к этой стандартной среде

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{НА}}, \quad (7)$$

имеет смысл константы собственной кислотности вещества и характеризует способность вещества НА к выделению протона независимо от среды.

Связь этой константы $K_a$ с константой диссоциации устанавливается путем замены единых активностей $a$ произведением из активностей $a^{*}$, отнесенных к бесконечно разбавленному раствору в данной среде $M$ как к стандарту, на коэффициенты активности $\gamma_0^{\infty}$, т. е. произведением из $a^{*}\gamma_0^{\infty}$, тогда

$$K_a = \frac{a^{*}_{МН^{+}_{сол}} a^{*}_{А^{-}_{сол}}}{a^{*}_{НАМ_n}} \cdot \frac{\gamma_0^{\infty}{}_{МН^{+}_{сол}} \gamma_0^{\infty}{}_{А^{-}_{сол}}}{\gamma_0^{\infty}{}_{НАМ}}, \quad (8)$$

Отношение активности $a^*$ в уравнении (8) есть не что иное, как $K_{\text{дисс}}$. Следовательно,

$$K_{\text{дисс}} = K_a \frac{\gamma_0^{\infty}{}_{\text{НАМ}_n}}{\gamma_0^{\infty}{}_{\text{МН}^+_{\text{сол}}} \gamma_0^{\infty}{}_{\text{А}^-_{\text{сол}}}}. \tag{9}$$

Единые нулевые коэффициенты активности $\gamma_0^{\infty}$, в отличие от обычных концентрационных коэффициентов активности $\gamma^*$, характеризуют изменение энергии ионов не в связи с изменением их концентрации, а в связи с изменением растворителя. Они являются коэффициентами перехода от обычных активностей $a^*$, отнесенных к бесконечно разбавленному раствору как к стандарту, к активностям $a$, отнесенным к единому стандартному состоянию, т. е. $a = a^*\gamma_0^{\infty}$. Индекс $\infty$ указывает на выбранную стандартную среду (диэлектрическая постоянная равна $\infty$): индекс $_0$ указывает, что коэффициенты активности $\gamma_0^{\infty}$ отнесены к концентрационным активностям $a^*$. Из этого следует, что все рассматриваемые константы являются термодинамическими константами.

Для того чтобы решить уравнение (9), рассмотрим значение величины $\ln \gamma_0^{\infty}$ для ионов и молекул.

Коэффициенты активности $\gamma_0^{\infty}$, как и любые другие коэффициенты активности, определяются работой переноса веществ (молекул или ионов) из стандартной среды с бесконечно большой диэлектрической постоянной в данную среду, т. е.

$kT \ln \gamma_0^{\infty} = kT \ln \frac{a_i}{a_i^*} = A_i$ и, следовательно, $\ln \gamma_0^{\infty} = \frac{A_i}{kT}$ (работа $A_i$ отнесена к одной молекуле или к одному иону).

Согласно Борну [6], изменение потенциальной энергии иона при переносе его в среду М с диэлектрической постоянной $D$ выразится так:

$$A_n = \frac{e^2 Z^2}{2Dr}.$$

Однако наши дальнейшие исследования показали [6—8], что коэффициенты активности $\gamma_0^{\infty}$ определяются не только изменением энергии ионов в связи с изменением диэлектрической постоянной $D$, но и изменением энергии ионов в связи с сольватацией ионов дипольными молекулами растворителей, т. е. и величиной $A_{\text{сол}}$, которая зависит от дипольного момента и строения молекул растворителя. Таким образом изменение энергии аниона при его переходе из стандартной среды в данную среду М определяется суммой $A_n + A_{\text{сол}}$ и

$$\ln \gamma_0^{\infty} = \frac{A_n + A_{\text{сол}}}{kT} = \frac{e^2 Z^2}{2DkTr_{\text{А}^-_{\text{сол}}}} + \frac{A_{\text{сол}\text{А}^-_{\text{сол}}}}{kT}. \tag{10}$$

При определении коэффициента активности $\gamma_0^{\infty}$ протона (иона $\text{МН}^+_{\text{сол}}$) следует учесть, что происходит химическое взаимодействие протона с молекулами растворителя с образованием иона $\text{МН}^+$ по реакции $\text{М} + \text{Н}^+ \rightleftarrows \text{МН}^+$. Ион $\text{МН}^+$, в свою очередь, сольватируется растворителем; следовательно, изменение энергии протона при переносе его из среды с бесконечно большой диэлектрической постоянной $D$ в данную среду определяется не только суммой работ $A_n + A_{\text{сол}}$, но и химической работой $A_x$ присоединения протона к молекулам М, т. е.

$$\ln \gamma_0^{\infty} = \frac{A_x + A_n + A_{\text{сол}}}{kT}.$$

Сумма работ $A_n + A_{сол}$ выражается так же, как и для аниона $A^-_{сол}$, т. е.

$$A_n + A_{сол} = \frac{e^2 Z^2}{2Dr_{MH^+}} + A_{сол\,MH^+}.$$

Энергия химического взаимодействия определится максимальной работой реакции $H^+ + M \rightleftarrows MH^+$

$$A_x = kT \ln K_{a(M)} - kT \sum \ln a_i,$$

в котором $K_{a(M)} = \frac{a_{H^+} a_M}{a_{MH^+}}$ представляет константу кислотности ионов лиония растворителя и характеризует прочность, с которой удерживает протон ион лиония $MH^+$ в стандартной среде. Так как коэффициенты активности отнесены к работе превращения протона в ион лиония, при их численно равных концентрациях (активностях) $H^+$ и $MH^+$ уравнения для $A_x$ принимает вид:

$$A_x = kT \ln K_{a(M)} - kT \ln a_M,$$

а величина $\ln \gamma^{\infty}_{0\,MH^+_{сол}}$ определяется выражением

$$\ln \gamma^{\infty}_{0\,MH^+_{сол}} = \ln K_{a(M)} - \ln a_M + \frac{e^2}{2DkTr_{MH^+_{сол}}} + \frac{A_{сол\,MH^+_{сол}}}{kT}. \qquad (11)$$

Коэффициенты активности незаряженного продукта присоединения $HAM_n$ могут быть выражены через $\gamma^{\infty}_0 = \frac{a_{HA}}{a^*_{HAM_n}}$ и определяется работой превращения вещества HA в вещество $HAM_n$ (как и раньше при условии численного равенства концентраций HA и $HAM_n$)

$$A = kT \ln K_{нест} - kT \ln a^*_M = kT \ln K^*_{нест},$$

так как

$$K^*_{нест} = \frac{K_{нест}}{a^*_M}, \text{ т. е. } \ln \gamma^{\infty}_{0\,HAM_n} = \ln K^*_{нест}. \qquad (12)$$

Смысл коэффициента активности $\gamma^{\infty}_{0\,HAM_n}$ может быть также представлен следующим путем. Предположим, что $\gamma^{\infty}_{0\,A^-_{сол}}$ и $\gamma^{\infty}_{MH^+_{сол}}$ равны единице, тогда уравнение (9) примет вид

$$K_{дисс} = K_a \gamma^{\infty}_{0\,HAM_n}$$

и, следовательно, $\gamma_{0\,HAM_n}$ представляет коэффициент, показывающий, как изменяется способность вещества $HAM_n$ к выделению сольватированного протона по сравнению со способностью вещества HA к выделению протона, т. е. показывает изменение собственной кислотности вещества HA под влиянием сольватации, таким образом

$$\gamma_{0\,HAM_n} = \Delta K_a \text{ и } \ln \gamma^{\infty}_{0\,HAM_n} = \ln \Delta K_a. \qquad (13)$$

Логарифмируя уравнение (9) и подставляя в него значение $\ln \gamma^{\infty}_{0i}$, получим

$$\ln K_{дисс} = \ln K_a + \ln \Delta K_a - \ln K_{a(M)} + \ln a^*_M - \frac{e^2}{2DkTr_{MH^+_{сол}}} - \frac{A_{сол MH^+}}{kT} - \frac{e^2}{2D_M kTr_{A^-_{сол}}} - \frac{A_{сол\,A^-}}{kT} \qquad (14)$$

или

$$\ln K_{\text{дисс}} = \ln K_a + \ln \Delta K_a - \ln K_{a(\text{м})} + \ln a_{\text{м}} - \sum \frac{e^2}{2D_{\text{м}} kTr_i} - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{kT}, \quad (15)$$

а обычная константа диссоциации $K_{\text{об}}$ без учета ассоциации ионов запишется:

$$\ln K'_{\text{об}} = \ln K_a - \ln \Delta K_a + \ln a_{\text{м}} - \ln K_{a^*(\text{м})} - \ln(K^*_{\text{нест}} + 1) - \\ - \sum \frac{e^2}{2D_{\text{м}} kTr_i} - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{kT}; \quad (16)$$

наконец, потенцируя и подставляя полученный результат в уравнение (5) $K_{\text{об}}^{-1} = (K'_{\text{об}})^{-1} + K_{\text{асс}}$, получим

$$K_{\text{об}}^{-1} = \frac{K_{a(\text{м})}(K^*_{\text{нест}} + 1)}{K_a \Delta K_a a^*_{\text{м}}} \exp\left\{\sum \frac{e^2}{2D_{\text{м}} kTr_i} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{kT}\right\} + K_{\text{асс}}. \quad (17)$$

Подставляя в уравнение (17) выражение для $K_{\text{асс}}$ согласно теории Бьерума [9], получим окончательно

$$K_{\text{об}}^{-1} = \frac{K_{a(\text{м})}(K^*_{\text{нест}} + 1)}{K_a \Delta K_a a^*_{\text{м}}} \exp\left\{\sum \frac{e^2}{2D_{\text{м}} kTr_i} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{kT}\right\} + \\ + \left(\frac{4\pi N}{1000}\right)\left(\frac{e^2}{D_{\text{м}} kT}\right)^3 Q_{\nu(b)}, \quad (18)$$

где $Q_{\nu(b)} = \int_2^b e^{-y} y^{-4} dy$, и в котором $y = \frac{e^2}{DkTr}$, $b = \frac{e^2}{DkTa}$, при этом $r$ — расстояние между ионами и $a$ — сумма радиусов ионов.

## ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ОТ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ И КИСЛОТЫ

Выведенное уравнение трудно сопоставить с эксперементальными данными, так как нельзя экспериментально определять величину коэффициентов активности $\gamma_0^\infty$, отнесенных к среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной, и величину константы собственной кислотности $K_a$. Можно сделать только качественные заключения о том, как влияют свойства растворителей на величину отдельных членов в уравнениях (16) и (17) на силу кислот.

### Влияние диэлектрической постоянной растворителя

Влияние диэлектрической постоянной растворителя сказывается как в связи с изменением ассоциации ионов, так и в связи с изменением энергии ионов.

В средах высокой диэлектрической постоянной для термодинамических констант величина $K_{\text{асс}}^{-1} = 0$, так как фактически ассоциация не наступает [9]. Во всяком случае это имеет место в водных растворах (диэлектрическая постоянная равна 80).

Строго говоря, при бесконечном разведении, к которому относятся термодинамические константы, ассоциация не должна возникать в любом растворителе. Однако, как показывают многочисленные исследования [10] и наши подсчеты [11], в растворителях с низкой диэлектрической постоянной ассоциация возникает даже при очень больших разведениях, которые следует рассматривать как предельные разведения.

Растворитель с высокой основностью и высокой диэлектрической постоянной (например, гидразин) превращает любые, даже слабые, кислоты в сильные электролиты. Превращение кислот в истинные элек-

тролиты имеет место и в основных растворителях с низкой диэлектрической постоянной (например, в пиридине). Об этом свидетельствует образование солей этими основаниями (например, аммиаком, пиридином, анилином) и кислотами и их полная ионизация в средах с высокой диэлектрической постоянной (например, в воде). Однако в средах с низкой диэлектрической постоянной, в отличие от сред с высокой диэлектрической постоянной, $K_{асс}^{-1}$ не равна нулю, и это вызывает ослабление силы кислот и отличие обычной константы диссоциации ($K_{об}^{-1}$) от нуля. Величина константы в этих растворах будет определяться только величиной, обратной константе ассоциации ионов.

Так как все кислоты в данном растворителе имеют одинаковый катион — ион лиония — различие в ассоциации ионов кислот зависит от различия в радиусах их анионов. В средах с низкой диэлектрической постоянной это приводит к дифференциации силы кислот.

Эти причины вызывают дифференциацию силы солей, настолько значительную, что в дифференцирующих растворителях — в ацетоне и других — нам удалось производить раздельное титрование смеси двух бромидов или иодидов по осаждению.

По порядку величины константы ассоциации кислот должны быть равны константам ассоциации солей. Однако обычно константы кислот, другими словами, лиониевых солей, заметно ниже, чем солей с неорганическими катионами или солей четвертичных аммониевых оснований, но близки к константам солей моно-, ди- и тризамещенных аммониевых оснований, содержащих водород, способных к образованию водородной связи. Так, в пиридине (диэлектрическая постоянная равна 12,5) величина $pK$ тетраэтиламмонийпикрата —2,9, а диэтиламмонийпикрата—3,57, пиридинпикрата (раствора пикриновой кислоты в пиридине) —3,65, т. е. того же порядка, что и диэтиламмонийпикрата. Это уменьшение $pK$ происходит за счет образования водородной связи между ионами. Величины $pK$ других сильных кислот в этом же растворителе не велики [1,11] и сильно дифференцированы:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Фтористый водород | $pK = 8{,}3$ | Хлорная кислота | $pK = 3{,}12$ |
| Хлористый водород | $pK = 5{,}4$ | Тетраэтиламмонийиодид | $pK = 3{,}28$ |
| Бромистый водород | $pK = 4{,}0$ | Тетраэтиламмонийхлорат | $pK = 3{,}16$ |
| Иодистый водород | $pK = 3{,}23$ | | |

Не менее резко различаются между собой константы диссоциации веществ (в том числе кислот), способных к образованию водородных связей и не способных к их образованию в анилине (диэлектрическая постоянная равна 7,2).

Уменьшение диэлектрической постоянной сказывается не только в возникновении ассоциации ионов, но и в увеличении энергии ионов $\frac{e^2Z^2}{2DkTr_i}$. Это приводит к возрастанию величины экспоненциального члена в уравнении (17), т. е. к увеличению $K_{об}^{-1}$ и, следовательно, к ослаблению силы кислоты. Это ослабление сказывается при таких диэлектрических постоянных (больше 20), при которых ассоциация еще не возникает. Действительно при переходе от воды к этанолу, в котором ассоциация ионов сильных электролитов в разведенных растворах еще отсутствует, наблюдается значительное ослабление силы кислот [12] и значительное возрастание коэффициентов активности $\gamma_0$ [6].

### Влияние сольватации ионов кислот молекулами растворителей

Влияние диэлектрической постоянной на свойства ионов нельзя рассматривать раздельно от влияния сольватации. Энергия ионов зависит от обеих величин, входящих в экспоненциальный член уравнения

$\exp\left\{\sum\frac{e^2}{2DkTr}+\frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\}$. Энергия сольватации $A_{сол}$ имеет отрицательный знак по отношению к энергии иона. Поэтому энергия ионов возрастает как с уменьшением диэлектрической постоянной, так и с уменьшением энергии сольватации, т. е. чем меньше величина $\sum A_{сол}$, тем больше энергия ионов. Соответственно величина показателя степени $\sum\frac{e^2}{2DkTr}+\frac{\Sigma A_{сол}}{kT}$ тем больше, чем меньше численное значение величины $\sum A_{сол}$. Наоборот, эта величина падает с возрастанием сольватации и величины диэлектрической постоянной. При большом численном значении $\sum A_{сол}$ и высокой диэлектрической постоянной показатель степени стремится к нулю, а весь экспоненциальный член стремится к единице.

Вероятно, большая величина энергии сольватации ионов гидроксилсодержащими растворителями является причиной того, что в спиртах константы диссоциации кислот обычно больше, чем в растворителях с той же основностью и диэлектрической постоянной, но не содержащих гидроксильных групп [7,12].

### Влияние собственной основности растворителя и собственной кислотности кислоты $K_{a(M)}$ и $K_a$

К сожалению, ни те, ни другие величины не доступны наблюдению, так как их измерение невозможно в средах, в которых осуществляется протолитическое равновесие.

Из предыдущего раздела следует, что величины собственной кислотности кислоты и растворителя должны определять положение протолитического равновесия, особенно в средах с высокой диэлектрической постоянной и большой способностью к сольватации, так как в этом случае экспоненциальный член в уравнении (17) стремится к единице и отсутствует ассоциация ионов. В этих средах

$$K_{об}^{-1}=\frac{K_{a(M)}(K^*_{нест}+1)}{K_a\,\Delta K_a a^*_M}.$$

Из уравнения следует, что константа $K_{об}$ будет возрастать в связи с увеличением константы собственной кислотности кислоты, т. е. способности ее к выделению протона, и с уменьшением кислотности растворителя или увеличением его основности, т. е способности к присоединению протона. В настоящее время мы не можем оценить значение этих констант эксперементальным путем, возможно их удастся рассчитать теоретически. Экспериментально можно оценить только соотношение в константах собственной кислотности (основности) растворителей. Этот путь мы рассмотрим в разделе, посвященном оценке изменения силы кислот при переходе от растворителя к растворителю.

### Влияние взаимодействия недиссоциированных молекул кислот с растворителем ($K^*_{нест}+1$) и $\Delta K_a$

Взаимодействие кислот с растворителем установлено многими методами физико-химического анализа и оптическими методами. Наши криоскопические исследования показали [2], что карбоновые кислоты со спиртами (метанол, этанол, бутанол) образуют соединения состава 1 : 2, а с дифференцирующими растворителями (ацетон [2], ацетонитрил, нитробензол [13]) 1 : 1; фенолы со спиртами и с дифференцирующими растворителями образуют соединения состава 1 : 1.

Исследования спектров поглощения и флуоресценции [14], а также спектров комбинационного рассеяния света [15], продуктов присоединения

кислот с растворителями в бензоле и в чистых растворителях показали их идентичность, это говорит о том, что выводы о составе, сделанные на основании исследования бензольных растворов, справедливы и для чистых растворителей.

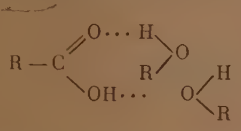
Константы нестойкости $K^{*}_{\text{нест}}$ продуктов присоединения кислот с ацетоном [2], ацетонитрилом и нитробензолом [13], измеренные в бензоле, имеют примерно порядок $0{,}5\cdot10^{-3}$ для карбоновых кислот и порядок $0{,}5\cdot10^{-2}$ для фенолов. Константы нестойкости продуктов взаимодействия карбоновых кислот со спиртами в бензоле имеют порядок $5\cdot10^{-5}$, фенолов со спиртами — порядок $1\cdot10^{-1}$.

Из этих констант нестойкости следует, что $(K^{*}_{\text{нест}}+1)\approx1$, а $\lg(K^{*}_{\text{нест}}+1)=0$. В чистых неводных растворителях с диэлектрической постоянной, равной 20, константы, вероятно, больше, чем в бензоле с диэлектрической постоянной, равной 2, что может привести к значительной величине члена $\ln(K^{*}_{\text{нест}}+1)$. Однако образование продуктов присоединения при эквивалентных соотношениях кислоты и растворителя при физико-химическом анализе подобных систем указывает на полноту превращения кислоты в сольват в разведенных растворах. Об этом же говорят наши оптические исследования [14, 15]. Так, в спектрах комбинационного рассеяния карбоновых кислот [15] в спиртах, содержащих даже 10 мол. % кислоты, проявляется только одна частота $C=O$ группы, примерно одинаковая во всех спиртах и соответствующая частоте группы в продукте присоединения состава $HAM_2$.

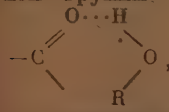
Таким образом, вероятно, в разведенных водных и спиртовых растворах происходит полное превращение молекул HA в сольват. В этом случае $K^{*}_{\text{нест}}\ll1$, а $\ln(K^{*}_{\text{нест}}+1)$ обращается в нуль.

Рассмотрим теперь влияние растворителя на изменение собственной кислотности, т. е рассмотрим величину $\Delta K_a$. Наши исследования спектров комбинационного рассеяния света кислотами [15] показали, что, в отличие от гидроксилсодержащих растворителей, в растворителях, не содержащих гидроксильных групп, $C=O$ характеризуется не одной, а несколькими частотами, отличающимися от частот в воде и спиртах, но также близких для данной кислоты в этом ряду растворителей.

Точно так же распределение энергии в спектрах флуоресценции и спектры поглощения салициловой кислоты в различных спиртах вполне идентичны, но отличаются от спектров в растворителях не содержащих гидроксильных групп, в которых они также близки [14]. Следовательно, в растворителях одной природы кислоты одной химической группы образуют продукты присоединения не только одного состава, но одного строения и близкой полярности. Так, например, карбоновые кислоты образуют продукты присоединения состава 1:2 со следующим строением:

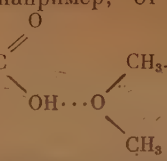


В этом соединении способность гидроксильного водорода карбоксильной группы к диссоциации зависит и от дипольного момента связи



, который, в свою очередь, зависит от прочности этой связи, и от дипольного момента присоединенной молекулы. Способность этой сложной молекулы к выделению иона лиония будет резко отличаться от способности к выделению иона лиония молекулой кислоты, находящейся

в растворителе, не способном к взаимодействию с карбонильной группой, т. е., например, от способности к выделению иона лиония молекулой



Следовательно, в растворителях одинаковой природы изменение кислотности одной группы кислоты должно быть одного и того же порядка, а величина $\Delta K_a$ мало изменится в пределах одной группы растворителей и кислот.

Наибольшего изменения собственной кислотности ($\Delta K_a$) следует ожидать в растворителях, взаимодействующих не только с протоном кислоты, являющимся носителем кислотных свойств, но и с другими ее активными группами. Обнаружить изменение собственной кислотности под влиянием растворителей возможно только путем сравнения силы кислот различной природы в растворителях различных химических групп. При таком сравнении нами было обнаружено дифференцирующее действие растворителей на силу кислот [1, 12, 16], одной из причин которого является изменение собственной кислотности.

Следует заметить, что величина $a_M$ в уравнении (17) возникает только в связи с выражением концентрации в моляльностях ($a_M$ — число молей растворителя в 1000 г) при выражении концентрации в молярных долях $a_M = 1$.

Из всего сказанного следует, что при уменьшении диэлектрической постоянной растворителя, его основности и его способности к сольватации ионов и молекул сила кислот падает; наоборот, при повышении диэлектрической постоянной, увеличении основности и способности к сольватации сила кислот возрастает. В пределе, когда $K_{\text{асс}}^{-1} = 0$, $\exp\left\{\sum \frac{e^2}{2DkTr_i} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{kT}\right\} \to 1$, $K^*_{\text{нест}} \ll 1$, сила кислот зависит от $K_a$ и $K_{a(\text{м})}$, если при этом $K_{a(\text{м})} \ll K_a$, $K_{\text{об}}^{-1}$ стремится к нулю, и кислота становится сильной кислотой.

## ИЗМЕНЕНИЕ СИЛЫ КИСЛОТ ПОД ВЛИЯНИЕМ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Произвести количественную оценку справедливости выведенного уравнения (17) возможно путем сопоставления силы кислот в различных растворителях, т. е. наблюдая изменения силы кислот при переходе от одного растворителя, взятого в качестве стандарта (обычно в качестве такого растворителя выбирается вода), к любому неводному растворителю. Тогда изменение силы кислоты может быть сопоставлено с независимыми данными, т. е. с едиными коэффициентами активности $\gamma_0$, отнесенными к водному раствору в качестве стандартного состояния.

Для осуществления такого сопоставления выразим величину силы кислот в величинах $pK$. Для простоты рассмотрим диссоциацию в растворителях со сравнительно высокой диэлектрической постоянной, в которых отсутствует ассоциация ионов, т. е. будем рассматривать величину $K'_{\text{об}}$. Принимая, что $pK' = -\lg K'_{\text{об}}$, из уравнения (16) получим

$$pK'_{\text{об(м)}} = -\lg K_a + \lg K_{a(\text{м})} - \lg \Delta K_a - \lg a^*_M + \lg (K'_{\text{нест}} + 1) + \\ + \sum \frac{e^2}{2 \cdot 2{,}3\, DKTr} + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3\, kT}. \qquad (19)$$

Разность величин $pK$ в двух растворителях, например в растворителе М и в воде ($H_2O$), выразится

$$pK'_{\text{М}} - pK'_{\text{H}_2\text{O}} = \lg \frac{K_{a(\text{М})}}{K_{a(\text{H}_2\text{O})}} + \lg \frac{a^*_{\text{H}_2\text{O}}}{a^*_{\text{М}}} + \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr}\left(\frac{1}{D_{\text{М}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}}\right) +$$

$$+ \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT} + \lg \frac{(K^*_{\text{нест}}+1)_{\text{М}}}{(K^*_{\text{нест}}+1)_{\text{H}_2\text{O}}} - \lg \frac{\Delta K_{a(\text{М})}}{\Delta K_{a(\text{H}_2\text{O})}}. \qquad (19)$$

Из уравнений (10) и (11) следует, что в этом уравнении сумма первых четырех членов представляет собой разность средних коэффициентов активности $\gamma_0^\infty$ ионов $A^-_{\text{сол}}$ и $\text{MH}^+_{\text{сол}}$ в неводном растворителе и в воде. Эта разность представляет собой не что иное, как сумму логарифмов коэффициентов активности $\gamma_0$ ионов кислоты в данном растворителе (М) при бесконечном разведении, отнесенных к бесконечно разбавленному водному раствору, как к стандарту

$$\lg \frac{K_{a(\text{М})}}{K^*_{a(\text{H}_2\text{O})}} + \lg \frac{a^*_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{М}}} + \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr}\left(\frac{1}{D_{\text{М}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}}\right) + \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT} =$$

$$= (\lg \gamma_{0\,\text{MH}^+_{\text{сол}}} + \lg \gamma^{\infty}_{0\,\text{A}^-_{\text{сол}}})_{\text{М}} - (\lg \gamma^{\infty}_{0\,\text{H}_2\text{O}^+_{\text{сол}}} + \lg \gamma^{\infty}_{0\,\text{A}^-_{\text{сол}}})_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= \lg \gamma_{0\,\text{MH}^+_{\text{сол}}} + \lg \gamma_{0\,\text{A}^-_{\text{сол}}} = 2 \lg \gamma_0. \qquad (20)$$

При введении средних коэффициентов активности $\gamma_0$ ионов кислот первые четыре члена в уравнении (20) представляют не что иное, как $2 \lg \gamma_{0\text{и}}$. Выражение $\lg \frac{(K^*_{\text{нест}}+1)_{\text{М}}}{(K^*_{\text{нест}}+1)_{\text{H}_2\text{O}}} - \lg \frac{\Delta K_{a(\text{М})}}{\Delta K_{a(\text{H}_2\text{O})}}$, взятое с обратным знаком, в свою очередь, представляет разность коэффициентов активности ($\gamma_0^\infty$) недиссоциированных молекул HA в растворителе М и в воде, т. е. представляет коэффициенты активности кислоты HA в среде М, отнесенные к бесконечно разбавленному раствору, как к стандарту, т. е.

$$\lg \frac{\Delta K_{a(\text{М})}}{\Delta K_{a(\text{H}_2\text{O})}} - \lg \frac{(K^*_{\text{нест}}+1)_{\text{М}}}{(K^*_{\text{нест}}+1)_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= \lg \gamma^{\infty}_{0\,\text{мол}(\text{М})} - \lg \gamma^{\infty}_{0\,\text{мол}(\text{H}_2\text{O})} = \lg \gamma_{0\,\text{мол}}. \qquad (21)$$

Таким образом выражение (19) может быть коротко записано

$$\Delta pK = 2 \lg \gamma_{0\text{и}} - \lg \gamma_{0\,\text{мол}}. \qquad (22)$$

Уравнение (22) может быть выведено также непосредственно из рассмотрения переноса кислоты от одного растворителя (например воды) к другому (неводному) растворителю при помощи единых коэффициентов активности $\gamma_0$, отнесенных к бесконечно разбавленному водному раствору, как к стандарту.

Действительно, влияние растворителей на обычную константу диссоциации можно выразить уравнением

$$K'_{\text{об}(\text{H}_2\text{O})} = K'_{\text{об}(\text{М})} \frac{\gamma_{0\,\text{MH}^+_{\text{сол}}} \gamma_{0\,\text{A}^-_{\text{сол}}}}{\gamma_{0\,\text{мол}}}, \qquad (23)$$

откуда

$$pK'_{\text{М}} - pK'_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \lg \gamma_{0\text{и}} - \lg \gamma_{0\,\text{мол}}. \qquad (24)$$

Интересно отметить, что уравнение (19), в свою очередь, может быть выведено из уравнения (23), так как выражения для ионов выведены независимым путем из рассмотрения влияния растворителя на активность ионов кислот, а $\lg \gamma_{0\,мол}$ — из рассмотрения влияния растворителя на активность недиссоциированного вещества.

Действительно, в предыдущих работах [6—8] мы, исходя из теоретических соображений, установили, что $\lg \gamma_0$ ионов определяется выражением

$$\lg \gamma_{0и} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M} + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr} \left( \frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2{,}3kT},$$

в котором $K_r = \frac{a^*_{H_3O^+} a^*_M}{a^*_{MH^+} a^*_{H_2O}}$ представляет константу обмена протона между ионом лиония и ионом гидроксония $MH^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + M$, измеряемую в среде М. Величины $\lg \gamma_{0и}$ мы расчленяли на величину $\lg \gamma_0^{осн} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M}$, зависящую только от реакции обмена протона, и на величину $\lg \gamma_0^{эл} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr} \left( \frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right)$, зависящую от электростатического взаимодействия ионов с растворителем. В этих же работах нами были разработаны методы экспериментального определения величин $\lg \gamma_0$ и их расчленения на $\lg \gamma_0^{осн}$ и $\lg \gamma_0^{эл}$. Нами было также показано [7], что $\lg \gamma_{0мол}$, определяются выражением:

$$\lg \gamma_{0\,мол} = \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(H_2O)}} - \lg \frac{(K^*_{нест} + 1)_M}{(K^*_{нест} + 1)_{H_2O}} = \lg \frac{K^*_{нест\,(M)}}{K^*_{нест(H_2O)}} - \lg \frac{(K^*_{нест} + 1)_M}{(K^*_{нест} + 1)_{H_2O}}, \tag{25}$$

и установлены методы их определения.

Подставляя величины $\lg \gamma_{0и}$ и $\lg \gamma_{0\,мол}$ в уравнения (24), получим уравнение (26)

$$pK'_M - pK'_{H_2O} = \Delta pK = \lg K_r + \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M} + \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr} \left( \frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2{,}3\,kT} + \lg \frac{(K^*_{нест} + 1)_M}{(K^*_{нест} + 1)_{H_2O}} - \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(H_2O)}}, \tag{26}$$

которое идентично уравнению (19), так как $K_r = \frac{K_{a(M)}}{K_{a(H_2O)}}$. Действительно, подставляя выражения для

$$K_{a(M)} = \frac{a_{H^+} a_M}{a_{MH^+}} \quad и \quad K_{H_2O^+} = \frac{a_{H^+} a_{H_2O}}{a_{H_2O^+}},$$

получим

$$K_r = \frac{K_{a(M)}}{K_{a(H_2O)}} = \frac{a_M a_{H_2O^+}}{a_{H_2O} a_{MH^+}}.$$

Экспериментально измеряемая величина $K_r$ отличается от этой величины тем, что она определяется не в среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной, а в среде М. При количественной оценке изменения силы кислот под влиянием растворителей через $\gamma_0$ это не играет суще-

ственной роли, так как небольшие различия между этими величинами количественно компенсируются различием в других членах ($\gamma_0^{эл}$ и $a^*$), так как сумма величин $\lg \gamma_0^{осн} + \lg \gamma_0^{эл}$ определяется из независимых данных. Произведенный вывод открывает возможность количественной проверки уравнения (19) при помощи данных о $\lg \gamma_0$ ионов и $\lg \gamma_0$ молекул. Величины $\lg \gamma_0^{осн}$ позволяют также оценить относительную кислотность или основность растворителей.

## ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ СИЛЫ КИСЛОТ ИЗ НЕЗАВИСИМЫХ ДАННЫХ (СОПОСТАВЛЕНИЕ $\Delta pK$ и $\lg \gamma_0$)

Оценка влияния растворителей на силу кислот и на соотношение в их силе на основании величин $2 \lg \gamma_0$ ионов и $\lg \gamma_0$ молекул, полученных из независимых данных, будет сделана в последующих работах, где мы рассмотрим также изменения силы кислот от величин $\lg \gamma_0^{осн}$, $\lg \gamma_0^{эл}$, $\lg K_\gamma$ и $\Delta \Sigma A_{сол}$.

В настоящей работе в качестве примера рассмотрим только простейший случай такого подсчета из независимых данных, когда влияние растворителя на силу кислот зависит главным образом от изменения энергии иона лиония и аниона кислот.

Такой случай, вероятнее всего, будет иметь место при оценке изменения силы кислот одной природы в ряду растворителей, близких по строению и, особенно, в смесях неводного растворителя с водой с большим содержанием воды. В этих растворителях величины $K^*_{нест}$ много меньше единицы и близки между собой. В связи с этим становится близким к нулю величина $\lg \frac{(K^*_{нест}+1)_M}{(K^*_{нест}+1)_{H_2O}}$. Соответственные величины $\lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(H_2O)}} = \lg \frac{K^*_{нест(M)}}{K^*_{нест(H_2O)}}$ принимают также постоянные и небольшие значения. Тогда в уравнении (19) будут значимы только первые четыре члена, равные логарифму единых коэффициентов активности, т. е. $\Delta pK' = pK'_M - pK'_{H_2O} = 2 \lg \gamma_{0и}$.

Рассмотрим, насколько совпадает с экспериментальными данными это простейшее соотношение. На основании данных о э. д. с. цепей без переноса сильных кислот и на основании упругости пара сильных кислот в различных растворителях мы установили значение величины $\lg \gamma_0$ и показали, что $\lg \gamma_0$ для ряда сильных кислот в данном растворителе практически совпадают, завися, по существу, только от свойств растворителя [6]. Это является следствием того, что в выражении $2 \lg \gamma_0 = \lg \gamma_{0MH^+_{сол}} \gamma_{0A^-_{сол}} = \lg \gamma_{0MH^+_{сол}} + \lg \gamma_{0A^-_{сол}}$. $\lg \gamma_{0MH^+_{сол}}$ является величиной постоянной для любой кислоты, а величины $\lg \gamma_{0A^-_{сол}}$ для различных простых анионов близки между собой и значительно меньше $\lg \gamma_{0MH^+_{сол}}$.

Исходя из э. д. с. цепей без переноса для хлористого водорода, мы нашли, что величина $2 \lg \gamma_{0и}$ имеет следующие значения в различных растворителях [6, 7]:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Метанол | 3,82 | Муравьиная | 8,0 |
| Этанол | 5,00 | Уксусная | 10,0 |
| Бутанол | 6,0 | Аммиак | 32,0 |

Как мы уже говорили, величина $2 \lg \gamma_{0и}$ кислот мало зависит от аниона кислоты, поэтому сопоставим величину $2 \lg \gamma_{0и}$ для HCl в спиртах с величинами $\Delta pK$ замещенных фенолов [12].

Таблица 1

| Кислоты | Растворители | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Метанол | | Этанол | | Бутанол | |
| | $\Delta pK$ | $2\lg\gamma_0$ | $\Delta pK$ | $2\lg\gamma_0$ | $\Delta pK$ | $2\lg\gamma_0$ |
| Нитрофенолы . . . . . | 3,97 * | 3,82 | 5,44 | 5,00 | 5,49 | 5,2 |
| Динитрофенол . . . . . | 3,82 | | 4,19 | | 4,34 | |
| Средние . . . . . | 3,90 | 3,82 | 4,82 | 5,00 | 4,94 | 5,2 |

* Среднее значение.

Сопоставление с данными для фенолов в спиртах произведено потому, что наибольшее согласие с экспериментальными данными будет наблюдаться в ряду растворителей одной природы по отношению к кис-

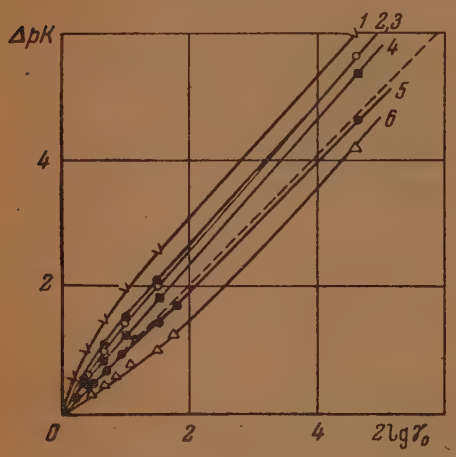



Рис. 1 Зависимость $\Delta K = pK_{невод} - pK_{H_2O}$ от $2\lg\gamma_0$ в смесях этанола в водой: *1* — бензойная, *2* — монохлоруксусная, *3* — салициловая, *4* — муравьиная кислоты; *5* — *n*-нитрофенол; *6* — γ-динитрофенол; пунктир — $2\lg\gamma_0$

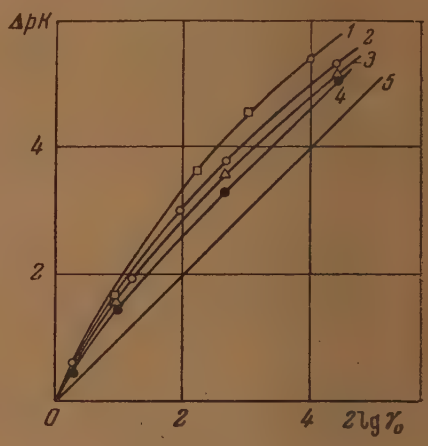



Рис. 2. Зависимость $\Delta pK = pK_{невод} - pK_{H_2O}$ от $2\lg\gamma_0$ в смесях диоксана с водой: *1* — бензойная, *2* — пропионовая, *3* — уксусная, *4* — муравьиная, *5* — $2\lg\gamma_0$ хлористого водорода

лотам, с которыми они реагируют лишь как акцепторы протонов. Из таблицы следует, что средняя величина $\Delta pK$ для нитрофенолов хорошо совпадает с величиной $2\lg\gamma_0$ соляной кислоты, хотя отдельные значения $\Delta pK$ отличаются от $2\lg\gamma_0$ почти на одну единицу $pK$.

О том, что величина $\Delta pK$ в значительной степени определяется величиной $2\lg\gamma_{0н}$, свидетельствует также рис. 1, на котором приведена зависимость между величиной $pK$ ряда карбоновых кислот [17] и фенолов [12] в смесях этанола с водой, от $2\lg\gamma_{0н}$ хлористого водорода. Из рис. 1 следует, что зависимость $\Delta pK = f(2\lg\gamma^{+}_{0н})$ действительно приближается к линейной зависимости. Обычно при малом содержании спирта эта зависимость несколько отклоняется от прямой, а затем становится

линейной. Угол наклона близок к 45°, как это следует из теории. Для сравнения на графике проведена пунктиром прямая для $2 \lg \gamma_{0и}$, она располагается посредине. Интересно заметить, что точки для п-нитрофенола попадают на прямую для $2 \lg \gamma_{0п}$; точки для м-нитрофенола располагаются ниже, а точка для карбоновых кислот выше прямой для $2 \lg \gamma_{0и}$. Отклонение между положением прямых для фенолов и карбоновых кислот у этанола порядка двух единиц $pK$; между карбоновыми кислотами порядка единицы $pK$. Таков же характер зависимости величины $pK$ от $2 \lg \gamma_{0и}$ в смесях диоксана с водой [18], представленный на рис. 2. Отклонение между кривыми для карбоновых кислот также порядка единицы $pK$.

На рис. 3 приведена зависимость $\Delta pK = f(2 \lg \gamma_{0и})$ для фенолов, ароматических и алифатических карбоновых кислот в спиртах (отложены средние значения $\Delta pK$ [12]). Из этого рисунка следует, что: 1) зависимость между величиной $\Delta pK$ и $2 \lg \gamma_{0и}$ линейна; 2) величины $\Delta pK$ замещенных фенолов и $2 \lg \gamma_{0и}$ — одного порядка; 3) положение прямых для алифатических и ароматических карбоновых кислот различно; 4) все прямые не проходят через нулевую точку, что говорит о различном влиянии на свойства молекул кислот, спиртов и воды.

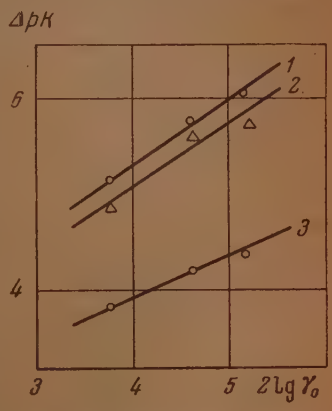



Рис. 3. Зависимость $\Delta pK = pK_{невод} - pK_{H_2O}$ (среднее значение) для метанола, этанола и бутанола как функция от $2 \lg \gamma_0$. *1* — ароматические карбоновые кислоты, *2* — алифатические карбоновые кислоты, *3* — фенолы

Предварительные подсчеты величины $2 \lg \gamma_{0и}$ хлористого водорода в ацетоне и его смесях с водой, произведенные В. В. Александровым [7], показывают, что и для ацетона величина $2 \lg \gamma_{0и}$ кислот в заметной степени определяет изменение силы кислот. Это следует из сопоставления величин $2 \lg \gamma_{0и}$ с величинами $\Delta pK$.

Из этих данных следует, что, так же как и у спиртов, $2 \lg \gamma_{0и}$ HCl очень близки к величинам $\Delta pK$ нитрофенолов, значительно меньше величин $\Delta pK$ карбоновых кислот, значительно больше $\Delta pK$ динитрофенолов.

Сопоставление величин $2 \lg \gamma_{0и}$ и сильных кислот с $\Delta pK$ для карбоновых кислот во многих растворителях: в ряду спиртов, в смесях метанола, этанола, диоксана и ацетона с водой и в других растворителях показывает, что расхождения между ними больше, чем для фенолов.

Таблица 2

| Растворитель | $2 \lg \gamma_0^{осн}$ | $2 \lg \gamma_0^{эл}$ | $2 \lg \gamma_0$ | $\Delta pK$ * карб. кисл. | $\Delta pK$ * нитрофен. | $\Delta pK$ * динитрофен. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 50% ацетон | 0,14 | 0,8 | 0,94 | 1,40 | 1,00 | 0,46 |
| 90% » | 1,04 | 3,28 | 4,32 | 5,00 | 3,61 | 2,79 |
| 100% » | 1,68 | 4,4 | 6,08 | 7,20 | 6,44 | 4,72 |

* Приведены средние значения

Отклонения $\Delta pK$ от величины $2\lg\gamma_{0н}$ сильных кислот может быть результатом различия величин $2\lg\gamma_{0н}$ исследуемых кислот и значительной величины $\lg\gamma_0$ недиссоциированных молекул кислот. Для того чтобы решить этот вопрос, необходимо сравнить величины $\Delta pK$ и $2\lg\gamma_{0н}$ самих исследуемых кислот. Определение величины $\lg\gamma_{0н}$ слабых кислот становится возможным на том основании, что величины $\lg\gamma_0$ ионов бесконечно разбавленных растворов являются, подобно подвижностям ионов при бесконечном разведении, аддитивными величинами.

Аддитивность $\lg\gamma_0$ позволяет найти $\lg\gamma_0$ ионов слабой кислоты HX по уравнению:

$$2\lg\gamma_{0\,HX} = 2\lg\gamma_{0\,HCl} + 2\lg\gamma_{0\,MX} - 2\lg\gamma_{0\,MCl}.$$

Мы рассчитали величину $2\lg\gamma_{0н}$ ряда карбоновых кислот в метаноле и этаноле из приведенных выше данных о $\lg\gamma_0$ хлористого водорода и $\lg\gamma_0$ серебряных солей этих карбоновых кислот и AgCl. Величины $\lg\gamma_{0AgCl}$ и $2\lg\gamma_{0AgX}$ мы нашли из данных о растворимости этих солей, полученных Кольтгоффом и Линтейном [19] также с целью оценки влияния растворителей на силу кислот. Подсчет производился по формуле [7, 8]:

$$\lg\gamma_0 = \lg\frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M} = \lg\frac{m_{H_2O}\cdot\gamma^*_{H_2O}}{m_M\cdot\gamma^*_M},$$

принимая, что для трудно растворимых солей $\gamma^*_M$ и $\gamma^*_{H_2O} \approx 1$.

Полученные величины $2\lg\gamma_0$ и карбоновых кислот в табл. 3 сопоставлены с соответствующими $\Delta pK$. Из таблицы следует, что различие между ними составляет 2—3 логарифмических единицы. Это говорит о том, что изменение силы кислот зависит как от изменения энергии ионов, так и молекул.

Таблица 3

| Кислота | Метанол | | | Этанол | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $2\lg\gamma_{0н}$ кислоты | $\Delta pK$ | $\Delta pK - 2\lg\gamma_{0н}$ | $2\lg\gamma_{0н}$ кислоты | $\Delta pK$ | $\Delta pK - 2\lg\gamma_{0н}$ |
| Бензойная | 3.22 | 5.2 | 1.98 | 4.04 | 5.93 | 1.89 |
| о-Нитробензойная | 3.42 | 5.43 | 2.01 | 4.40 | 6.28 | 1.88 |
| м-Нитробензойная | 2.66 | 4.81 | 2.15 | 3.34 | 5.81 | 2.27 |
| п-Нитробензойная | 2.62 | 4.96 | 2.34 | 3.40 | 5.45 | 2.05 |
| Салициловая | 2.56 | 4.92 | 2.36 | 3.68 | 5.62 | 2.56 |
| Пикриновая | 1.04 | 4.06 | 2.96 | 1.04 | 3.13 | 2.09 |

Величины $2\lg\gamma_0$ определяют изменение силы кислот и в основных и в кислых растворителях. В соответствии с большой отрицательной величиной $2\lg\gamma_{0н} \approx -32.0$ в аммиаке, все даже самые слабые кислоты (сероводород) и даже нейтральные вещества (мочевина) становятся одинаково сильными кислотами с $pK = 2 - 3$ [20]. Такое значение $pK$ объясняется тем, что в аммиаке с диэлектрической постоянной, равной 20, происходит заметная ассоциация ионов. В соответствии с большим положительным значением $2\lg\gamma_{0н}$ в кислых растворителях сильные в воде кислоты становятся слабыми. Так, $2\lg\gamma_{0н}$ в уксусной кислоте равен 10. В соответствии с этим $pK$ трихлоруксусной кислоты в уксусной становится равной 11. 64 [21]. Увеличение составляет 11 единиц $pK$.

Таким образом выведенные на основании теории уравнения (19) и (22) позволяют количественно оценить изменение силы кислот при переходе от одного растворителя к другому при помощи единых коэффициентов активности $\gamma_0$ ионов и молекул, которые, в свою очередь, могут быть получены из независимых данных.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ С КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИЕЙ БРЕНСТЕДА

Как известно, количественная теория Бренстеда [22] о влиянии растворителей на силу кислот для незаряженных кислот приводит к выражению:

$$\ln K_{\text{нам}} = \ln K_a - \ln K_{a(\text{м})} - \sum \frac{e^2}{2D_{\text{м}} kT r}. \qquad (27)$$

Из сопоставления выведенного нами уравнения (16) с уравнением Бренстеда (27) вытекает, что последнее является частным случаем этого также неполного уравнения, не учитывающего явления ассоциации ионов. Выведенное нами уравнение (16) отличается от уравнения Бренстеда величинами $\ln(K^*_{\text{нест}} + 1)$, $\frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{kT}$ и $\ln \Delta K_a$. Различие в члене $\ln a_{\text{м}}$ возникает в связи с тем, что $K_{\text{НАМ}}$ Бренстеда отличается от константы $K'_{\text{об}}$ на активность (концентрацию) растворителя $K'_{\text{об}} = K_{\text{НАМ}} a_{\text{м}}$.

Неполнота уравнения Бренстеда является не только результатом неполноты схемы, применяемой Бренстедом $\text{HA} + \text{M} \rightleftarrows \text{MH}^+ + \text{A}^-$, но и результатом неполноты значения коэффициентов активности ионов, которые применял Бренстед, а также тем, что он не учел изменения активности недиссоциированных молекул кислот под влиянием растворителя.

Из своего уравнения Бренстед сделал вывод о том, что логарифмы относительных констант кислот одного зарядного типа должны линейно зависеть от величины обратной диэлектрической постоянной.

Действительно, из (27) следует, что относительная константа $K_{\text{отн.}}$ выразится уравнением

$$pK_{\text{отн.}} = -\lg K_{\text{отн.}} = \lg \frac{K_{\text{HA}_0\text{M}}}{K_{\text{HA}_x\text{M}}} = \lg \frac{K_{a_x}}{A_{a_0}} +$$

$$+ \sum \frac{e^2}{2{,}3\, DkT} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_x}\right) = \text{const} + A\left(\frac{1}{D}\right), \qquad (28)$$

так как отношение констант $K_a$ постоянно.

Как мы показали, экспериментальные данные подтверждают эту зависимость далеко не всегда [16]. Можно показать, что и это уравнение является частным случаем более общего выражения:

$$pK_{\text{отн.}} = \lg \frac{K'_{\text{об}\,0}}{K'_{\text{об}\,x}} = \lg \frac{K_{a_0}}{K_{a_x}} + \sum \frac{e^2}{2{,}3\, DkT} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_x}\right) + \frac{A_{\text{сол}_{\text{A}^-_x}} - A_{\text{сол}_{\text{A}^-_0}}}{2{,}3\, kT} +$$

$$+ \lg \frac{\Delta K_{a_0}}{\Delta K_{a_x}} - \lg \frac{(K^*_{\text{нест}} + 1)_0}{(K^*_{\text{нест}} + 1)_x}, \qquad (29)$$

которое выводится из уравнения (16). Это уравнение отличается от уравнения (28) последними тремя членами, причем член $\frac{A_{\text{сол}_{\text{A}^-_x}} - A_{\text{сол}_{\text{A}^-_0}}}{2{,}3\, kT}$ показывает различное влияние диполей растворителя на свойства анионов кислот, а последние два члена — влияние растворителя на свойства недиссоциированных молекул кислот. Уравнение показывает, что в общем случае в соответствии с экспериментом величина $pK_r$ не является линейной функцией от $1/D$.

Только в тех случаях, когда влияние растворителей на недиссоциированные молекулы одинаково и энергия сольватации ионов одинакова (отсутствие дифференцирующего действия), как это имеет место по отношению к

кислотам одной природы и в ряду растворителей одного строения, последние три члена становятся равными нулю и величина $pK$ линейно зависит от $1/D$.

Точно так же сопоставление уравнения (19) с уравнением, выведенным на основании уравнения Бренстеда

$$pK'_{\text{М}} - pK'_{\text{H}_2\text{O}} = \lg K_{a(\text{H}_2\text{O})} - \lg K_{a(\text{М})} + \sum \frac{e^2}{4{,}6\,kTr}\left(\frac{1}{D_{\text{М}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}}\right) +$$
$$+ \lg \frac{a^*_{\text{H}_2\text{O}}}{a^*_{\text{М}}} = \lg K_r + \sum \frac{e^2}{4{,}6\,kTr}\left(\frac{1}{D_{\text{М}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}}\right) + \lg \frac{a^*_{\text{H}_2\text{O}}}{a^*_{\text{М}}}, \qquad (30)$$

показывает, что в этом уравнении, как и в основном уравнении Бренстеда, совершенно не учитывается изменение активности недиссоциированной кислоты при переходе от среды к среде, сольватация ионов и возникающая ассоциация ионов. В связи с этим оно не учитывает дифференцирующего действия растворителей на силу кислот и ограниченно применимо только при рассмотрении влияния растворителей одной природы на кислоты одной химической группы.

## ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

В предыдущих работах нами было установлено [1, 12, 16] четыре типа дифференцирующего действия растворителей на силу кислот. Предлагаемая трактовка процесса диссоциации кислот и выведенное нами уравнение полностью охватывают эти четыре типа дифференцирующего действия.

Первым типом дифференцирующего действия, как мы установили, является дифференцирующее действие кислых растворителей на силу сильных кислот. Из уравнения (17) следует, что такое дифференцирующее действие проявляется в растворителях с большой величиной $K_{a(\text{М})}$, благодаря которой первый член уравнения (17) становится отличным от нуля, даже при диссоциации веществ с большой величиной $K_a$, т. е. сильных кислот. При этом сильные кислоты проявляют свои индивидуальные свойства, зависящие от величины $K_{a(\text{М})}$.

Следует, однако, подчеркнуть, что дифференцирующее действие кислых растворителей в действительности наблюдается только тогда, когда их диэлектрические постоянные невелики. Так, уксусная кислота с диэлектрической постоянной, равной 6, проявляет дифференцирующее действие, а муравьиная с диэлектрической постоянной, равной 57, его не проявляет. Точно так же монохлоруксусная кислота с диэлектрической постоянной, равной 20, не проявляет дифференцирующего действия, а трихлоруксусная с диэлектрической постоянной, равной 4,55, дифференцирует силу сильных кислот [23]. Очевидно, что и у кислых растворителей дифференцирующее действие связано с возникающей ассоциацией ионов в растворителях с низкой диэлектрической постоянной.

Вторым типом дифференцирующего действия является изменение относительной силы кислот различных природных групп [12, 16] под влиянием любых растворителей, особенно не содержащих гидроксильных групп. При переходе к таким дифференцирующим растворителям сила кислот одной природной группы изменяется примерно одинаково, но отлично от изменения силы кислот другой природной группы. Такое действие является следствием того, что величины $\lg \gamma_{0\,\text{н}}$ и $\lg_{0\,\text{мол}}$ близки для кислот одной природы и различны для кислот различной природы. Это изменение активности ионов кислот различной природы объясняется разной энергией сольватации ионов $A_{\text{сол}}$, а различное изменение активности недиссоциированных молекул — величиной $(\lg \Delta K_{a(\text{М})} - \lg \Delta K_{a(\text{H}_2\text{O})})$,

которые становятся особенно значительными при переходе от растворителя одной природы к растворителю другой природы.

Третьим типом является дифференцирующее действие основных растворителей с низкой диэлектрической постоянной. Величина этого дифференцирующего действия полностью определяется различием в ассоциации ионов в ионные двойники и численно определяется различием в константах ассоциации ($K_{асс}$) ионов.

Четвертым типом дифференцирующего действия мы назвали изменение относительной силы кислот в результате взаимодействия растворителя с заместителями в радикале кислот. Таково, например, влияние формалина на силу аминокислот в связи с взаимодействием аминогрупп с формалином. Из произведенного рассмотрения влияния растворителей следует, что это дифференцирующее действие подобно дифференцирующему действию второго типа, и в этом случае оно является следствием изменения собственной кислотности вещества под влиянием взаимодействия вещества с растворителем.

## ВЫВОДЫ

1. Диссоциация кислот в растворе происходит в несколько последовательных стадий. В первой стадии происходит образование продукта присоединения по реакции $HA + nM \rightleftarrows HAM_n$, во второй стадии образовавшийся продукт присоединения в результате дальнейшей сольватации диссоциирует с образованием сольватированных ионов $HAM_n + mM \rightleftarrows MH^+_{сол} + A^-_{сол}$. В средах с низкой диэлектрической постоянной происходит также ассоциация ионов в ионные двойники

$$MH^+_{сол} + A^-_{сол} \rightleftarrows MH^+_{сол}A^-_{сол}.$$

Обычная константа диссоциации является функцией от констант всех указанных выше равновесий $K^{-1}_{об} = (K^*_{нест} + 1)K^{-1}_{дисс} + K_{асс}$, в котором $K^*_{нест}$ — константа равновесия первого процесса, $K_{дисс}$ — второго и $K_{асс}$ — третьего.

2. Выведено полное уравнение зависимости силы кислот от свойств растворителя:

$$K^{-1}_{об} = \frac{K_{a(M)}\left(K^*_{нест} + 1\right)}{K_a \Delta K_a a_M} \exp\left\{\sum \frac{e^2}{2\,DkTr_i} + \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\} + K_{асс},$$

согласно которому сила кислоты определяется собственной кислотностью кислоты HA, $K_a$, ее изменением под влиянием растворителя $\Delta K_a$ константой кислотности (или основности) $K_{a(M)}$ растворителя, диэлектрической постоянной $D$, энергией сольватации ионов $A_{сол}$ и величиной бьерумовской ассоциации ионов.

3. Выведено уравнение, характеризующее изменение силы кислот под влиянием растворителей (в отсутствие ассоциации ионов)

$$\Delta pK' = pK'_{об(M)} - pK'_{об(H_2O)} = \lg K_r + \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) +$$
$$+ \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2{,}3kT} + \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M} + \lg \frac{\left(K^*_{нест} + 1\right)_M}{\left(K^*_{нест} + 1\right)_{H_2O}} - \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(H_2O)}},$$

в котором $K_r$ — константа обмена протона между молекулами неводного растворителя и водой, $a^*_M$ — мольность растворителя в 1000 г. Выведенное выражение можно представить уравнением $\Delta pK = 2\lg \gamma_{он} - \lg \gamma_{0\,мол}$. Это

уравнение делает возможным определение изменения силы кислоты при переходе от одного растворителя к другому из независимых данных.

4. На основании аддитивности единых коэффициентов активности при бесконечном разведении, предложен способ определения коэффициентов активности $\gamma_0$ ионов слабых кислот, исходя из коэффициентов активности $\gamma_0$ сильной кислоты и солей этой сильной и соответствующей слабой кислоты с одним и тем же катионом.

5. Показано, что уравнение Бренстеда, характеризующее влияние растворителя на силу кислот, является частным случаем выведенного нами уравнения.

6. На основании выведенного уравнения объяснены четыре типа дифференцирующего действия растворителей, установленные нами ранее. При помощи выведенного уравнения можно оценить, в какой степени дифференцирующее действие растворителей зависит от взаимодействия растворителя с недиссоциированными молекулами и ионами кислоты.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 21.IV.1954

## ЛИТЕРАТУРА


1. Н. А. Измайлов, Труды Н-и ин-та химии, ХГУ, 9, 139, 1951; Журн. физ. химии, 24, 321, 1950.
2. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак и В. Левченкова, Труды Н-и ин-та химии, ХГУ, 7, 123, 135, 1950; Н. А. Измайлов и Л. Л. Спивак, Труды Н-и ин-та химии, ХГУ, 7, 153, 1950; Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1070, 1951; 27, 807, 1953; В. Н. Левченкова, Труды Н-и ин-та химии ХГУ, 10, 241, 1953.
3. О. П. Чануквадзе, Журн. общ. химии, 17, 411, 1947.
4. O. Redlich, Chem. Rev., 44, 1, 1949.
5. G. Redlich a. J. Bigeleisen, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1883, 1943; H. V. Halbana. M. Litmanowisch, Helv. Chem. Acta, 31, 1963, 1948.
6. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 23, 639, 647, 1949.
7. Н. А. Измайлов, Труды Н-и ин-та химии, ХГУ, 10, 5, 1953.
8. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров и Е. И. Вайль, ДАН, 74, 91, 1950.
9. N. Bjerum, Kgl. Danske Vidensk. Selskob (Mat. Fys. Med), 7, 3, 1926.
10. Г. Харнед и Б. Оуен, Физическая химия электролитов, ИИЛ, 1952, стр. 183.
11. Н. А. Измайлов, Е. И. Вайль, Н. И. Белова и Н. Я. Нахманович, Труды Н-и ин-та химии ХГУ, 9, 169, 1951.
12. Н. А. Измайлов, Диссертация, 1948, Журн. физ. химии, 24, 321, 1950.
13. К. П. Парцхаладзе, Автореферат кандидатской диссертации, Изд-во Харьк. ун-та, Харьков, 1953.
14. Н. А. Измайлов и В. А. Кремер, Изв. АН СССР, сер. физич., 15, 565, 1951.
15. Н. А. Измайлов и Л. М. Куцина, Изв. АН СССР, сер. физич., 17, 740, 1953.
16. Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова, Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 301; Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 310.
17. E. Grunwald, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 4934, 1951; E. Grunwald and Berkowitz, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 4939, 1951.
18. Г. Харнед и Б. Овен, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952, стр. 547—549.
19. J. M. Kolthoff, J. J. Lingane a. W. D. Larsen, Journ. Amer. Chem Soc., 60 2514, 1951.
20. Е. Н. Гурьянова и В. А. Плесков, Журн. физ. химии, 8, 345, 1936.
21. Н. А. Измайлов, Журн. аналит. химии, 4, 267, 1949.
22. J. N. Bronsted, Z. f. phys. Chem. AB. A. 169, 32, 1934.
23. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба, Журн. общ. химии, 20, 38, 1950; Журн. аналит. химии, 6, 273, 1951.

# ДИСКУССИЯ

## ТЕОРИЯ ОПЕРЕЖАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

### I. О НЕДОСТАТОЧНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ТЕОРИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

*Н. И. Кобозев*

Представления об активном состоянии, об энергии активации и об энергетическом барьере, которые сейчас так широко используются в современной науке, впервые возникли и развились в химической кинетике. Применение к процессу активации сначала кинетической теории газов, а затем квантовой механики и статистической термодинамики дало дальнейший крупный сдвиг в этой проблеме.

Но к настоящему времени этот запас идей в значительной степени исчерпан, и химическая кинетика уже довольно значительное время находится в состоянии теоретического застоя*. Действительно, последнее теоретическое обобщение в этой области — теория «активного комплекса» или «переходного состояния Эйринга — Поляньи — относится к началу 30-х годов, т. е. имеет уже двадцатилетнюю давность.

Эта концепция возникла в связи с тем, что после первых успехов теории столкновений (Траутц, Гиншельвуд) и теории химических цепей (Нернст, Боденштейн, Н. Н. Семенов и их ранний предшественник Н. А. Шилов) химическая кинетика оказалась перед большими трудностями, связанными, главным образом, с истолкованием реакций с большими и малыми предэкспоненциальными членами — «быстрыми» мономолекулярными и «медленными» бимолекулярными процессами.

Превышение экспериментальных частотных членов у мономолекулярных реакций в $10^4$—$10^6$ раз над даваемыми теорией столкновений потребовало серьезной реформы первоначального представления о характере активного состояния и о поведении частиц на энергетическом барьере.

Гиншельвуд [1], Кассель [2] и др., не выдвигая новых принципов, пытались улучшить теорию столкновений путем учета многих степеней свободы в сложных распадающихся молекулах. Этот улучшенный вариант оказался способным объяснить некоторые факты, но не открыл путей к построению общей теории химической кинетики и к вычислению абсолютных скоростей реакций.

Такой более широкий аспект в кинетике был выдвинут Эйрингом [3] и Поляньи [4], которые, возродив давнишнюю идею Марселена о «критическом комплексе», предложили толковать активное состояние при всех процессах как активированный молекулоподобный ассоциат или комплекс всех частиц, принимающих участие в элементарном акте реакции. Этот комплекс в квантово-механическом и статистическом смысле ведет себя, как обычная молекула, отличаясь только тем, что он с определенной скоростью переходит через потенциальный барьер в направлении продуктов реакции. Таким образом теория «активного комплекса» или «переходного состояния» выдвигает существенное обобщение, сводя все процессы к мономолекулярному превращению активного комплекса.

В основе этой теории лежат следующие посылки:

а) превращающаяся система по пути от начального к конечному состоянию проходит через промежуточное «переходное» состояние или «активный комплекс», находящийся на энергетическом горбе, высота которого определяет энергию активации процесса;

б) активный комплекс представляет молекулоподобный продукт соединения всех частиц, участвующих в элементарном акте реакции, и находится в нормальном термодинамическом равновесии с исходными частицами;

---

* Мы здесь имеем в виду основную теоретическую проблему кинетики — теорию активационного акта. Вторая важная проблема — пространственно-временно́е распространение химического процесса в последнее время весьма активно разрабатывается и обсуждается в советской науке в работах Н. Н. Семенова с сотр., Н. С. Акулова, С. С. Васильева, С. В. Горбачева, Г. М. Панченкова и др.

в) особенностью активного комплекса, отличающей его от обычных устойчивых молекул, является замена одной колебательной степени свободы на поступательную, направленную по «координате реакции»;

г) скорость реакции пропорциональна термодинамическо-равновесной концентрации активного комплекса ($c^*$), скорости его движения через барьер и трансляционному коэффициенту, выражающему вероятность прохождения активной частицы через барьер.

Первый тезис, в общем, совпадает с прежними представлениями теории активных молекул Аррениуса, Марселена, Траутца, Гиншельвуда и др. Последнее положение можно оспаривать с количественной стороны, но, в общем, оно тривиально. Основными и новыми в теории Эйринга являются пункты о молекулоподобности активного комплекса и о существовании у превращающихся систем дополнительной «координаты реакции» с особой трансляционной энтропией.

Эта четвертая трансляционная степень свободы активного комплекса вводится Эрингом как частное допущение, не затрагивающее других его свойств, в которых он считается подобным обычной молекуле с повышенной энергией. Однако, по существу, введение для реагирующей системы еще одной новой «координаты превращения» есть переход к новому типу фазового пространства и к новой статистике, один из видов которой для реагирующих систем пытался построить Ля-Мер, учитывая константу скорости превращения как дополнительную координату, изменяющую форму фазового пространства в определенном направлении. Верна или неверна у Эйринга форма статистики для реагирующих систем, но сама необходимость, в целях согласования с опытом, введения для реагирующей системы новой дополнительной степени свободы и, соответственно, новой слагающей для энтропии весьма знаменательна.

Опираясь на изложенные посылки, теория активного комплекса претендует на теоретическое предсказание величин предъэкспоненциальных множителей, и, в первую очередь, на объяснение их больших значений для мономолекулярных реакций.

Одну из основных величин, определяющих константу скорости,— время превращения активного комплекса в продукт ($\tau$) — Эйринг находит, уподобляя прохождение этого комплекса через барьер ($\delta_{см}$) движению свободной газовой частицы со скоростью, равной $^1/_4$ газокинетической. Тогда скорость прохождения активного комплекса через барьер

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \text{ см / сек.}; \tag{1}$$

$$\tau = \delta \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \text{ сек.}, \tag{2}$$

и отсюда константа скорости реакции

$$k = \frac{v}{c_A c_B \cdots} = \frac{c^*}{c_A c_B \cdots} \frac{1}{\tau} = \frac{c^*}{c_A c_B \cdots} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{1}{\delta}, \tag{3}$$

где $v$ — скорость реакции, $c^*$ — равновесная концентрации активного комплекса. Изображая константу равновесия активного комплекса в виде суммы состояний и энергий

$$K = \frac{F^*}{F_A F_B} e^{-E_0/RT}, \tag{4}$$

Эейринг особо выделяет из суммы состояний активного комплекса сумму для одной степени свободы его поступательного движения по координате реакции (по барьеру $\delta$), которую он полагает равной

$$f^*_{(\text{пост I})} = \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \delta. \tag{5}$$

Эту величину Эйринг считает равной сумме одной поступательной степени свободы для свободной газовой частицы, просто заменяя длину свободного пробега молекулы ($\lambda$) на ширину барьера. В таком способе расчета нетрудно убедиться, положив $\delta = \lambda$ в уравнении для $f^*_{\text{пост I}}$.

Тогда, выделяя произведение $\left[\frac{1}{\tau} f^*_{\text{пост I}}\right]$ в виде частотного множителя, Эйринг получает для него свою универсальную величину, имеющую порядок $10^{13}$ сек$^{-1}$., часто встречающийся в мономолекулярных процессах:

$$\frac{1}{\tau} f^*_{(\text{пост I})} = \frac{kT}{h} \approx 10^{13} \text{ сек.}^{-1}. \tag{6}$$

Отсюда, с учетом энтропии активации, получается для константы скорости следующее выражение:

$$k_I = Ae^{-E/RT} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_a/RT} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta u_a/RT} e^{\Delta s_a/R}, \quad (7)$$

где $\Delta F_a$ — свободная энергия, $\Delta u_a$ — полная энергия $\Delta s_a$ — энтропия активации.

Таким образом теория активного комплекса как будто преодолевает основную трудность химической кинетики — истолкование больших частотных членов мономолекулярных процессов.

Однако ближайший анализ обнаруживает в рассуждениях Эйринга две погрешности, одна из которых носит характер числовой поправки, другая же имеет принципиальный характер.

Первая касается способа расчета энтропии движения комплекса через барьер по аналогии со свободной газовой частицей.

В этом расчете не принято во внимание, что энтропия одной поступательной степени свободы для свободной газовой частицы отвечает ее движению по любому из шести направлений в пространстве (по трем положительным и трем отрицательным координатам), в то время как активный комплекс может двигаться только по одной «координате реакции» вдоль барьера, так как остальные пути ему энергетически преграждены (ибо его перемещение по энергетическому ландшафту связано условием постоянства энергии, а этому условию удовлетворяет в схеме Эйринга только путь через вершину барьера). Таким образом выбор неправления движения свободной газовой частицы, которой Эйринг уподобляет активный комплекс на барьере, в действительности в шесть раз больше, чем у этого комплекса, и, следовательно, даваемую Эйрингом энтропию движения через барьер нужно уменьшить на

$$R \ln 6 = 3{,}6 \text{ э. е. (кал / °C)}. \quad (8)$$

Если, исходя из $f^*$ (пост. I), даваемого Эйрингом, и из общего соотношения статистической термодинамики

$$s = RT \frac{\partial \ln f}{\partial T} + R \ln f \quad (9)$$

определить энтропию этой трансляции (положив ширину барьера порядка 1Å и $m/m_н = 20$), то получим величину

$$s_{\text{трансл 1 (Эйринг)}} \approx 4 \text{ э. е. (кал/°C)} \quad (10)$$

имеющую тот же порядок, что и найденная выше поправка. Отсюда

$$s_{\text{трансл 1 (исправл)}} \approx 4 - 3{,}6 \approx 0. \quad (11)$$

Таким образом за вычетом приведенной поправки, энтропия трансляции комплекса по координате реакции становится близкой к нулю. Этот результат естественен, так как направленное движение и не может характеризоваться заметной энтропией.

Наша поправка уменьшает частотный член Эйринга приблизительно на один порядок, т. е. до величины $\sim 10^{12}$ сек.$^{-1}$. Откуда

$$k_I \approx (10^{12} e^{\Delta s_a/R}) e^{-E/RT} \text{ сек}^{-1}. \quad (12)$$

В частотный член кроме численного фактора ($10^{12}$) входит также экспоненциальная функция энтропии активации, которая может менять его величину в обе стороны.

Очевидно, однако, что величина $\Delta s_a$ должна быть или отрицательной — для $n$-молекулярных реакций из-за потери $3 \cdot (n - 1)$ поступательных степеней свободы, или близкой к нулю — для мономолекулярных процессов из-за малого различия, по Эйрингу, между исходным и активным состоянием, и поэтому теория Эйринга принципиально не способна объяснить образование активных комплексов с большой энтропией, т. е. реакций с большими частотными членами ($\gg 10^{12}$ сек.$^{-1}$). Этот вопрос имеет основное значение для теории химической кинетики и требует более подробного анализа.

Величина частотного члена у некоторых мономолекулярных реакций доходит до $\sim 10^{16}$ сек.$^{-1}$, и поэтому расхождение между $A$ (экспер) и исправленной теоретической величиной $A$ (Эйринг) $\sim 10^{12}$ сек.$^{-1}$ отвечает увеличению энтропии активного комплекса на весьма значительную величину порядка 15 э. е.

Однако исправленное нами значение частотного члена Эйринга все-таки является сильно завышенным, и, следовательно, требуемая энтропия активации оказывается еще больше. Это следует из применения схемы Линдемана к разбираемому случаю, которое приводит к выводу, что теория Эйринга вообще несовместима с мономолекулярностью процесса. В этом заключается ее второе и основное противоречие.

Подчеркнем, что схему Линдемана в том или другом ее виде должна учитывать любая теория химической кинетики, так как она является выражением бесспорного факта, что активация и дезактивация производятся ударами молекул. Согласно этой схеме напишем для случая образования активной частицы $A^*$:

1. Генерация активных частиц $A^*$ через удар:

$$A + A + (\text{энергия}) \rightarrow A^* + A.$$

2. Дезактивация активных частиц $A^*$ через удар:

$$A^* + A \rightarrow A + A + (\text{энергия}).$$

3. Превращение активных частиц в продукт реакции:

$$A^* \rightarrow B.$$

Из условия стационарности получим

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = \varkappa Z c_A^2 f_\varepsilon - \varkappa^* Z^* c_{A^*} c_A - r c_{A^*} \tag{13}$$

Отсюда

$$c_{A^*} = \frac{\varkappa Z c_A^2 f_\varepsilon}{r + \varkappa^* Z^* c_A} \tag{14}$$

и скорость реакции

$$v = \frac{r \varkappa Z c_A^2 f_\varepsilon}{r + \varkappa^* Z^* c_A}, \tag{15}$$

где $Z$ — число соударений в 1 сек. при концентрации частиц $c_A = 1$ моль/л; $Z^*$ — число соударений в 1 сек. активных частиц с нормальными при той же концентрации (можно считать $Z = Z^*$); $f_\varepsilon$ — энергетическая вероятность активирования частицы при столкновении; $\varkappa$ и $\varkappa^*$ — вероятности передачи энергии двух сталкивающихся частиц на колебательные степени свободы одной из них и обратного процесса. Как известно, здесь возможны два случая:

Случай А, когда $r > \varkappa^* Z^* c_A$, и тогда реакция протекает по 2-му порядку с константой скорости $k_{II} = \varkappa Z f_\varepsilon$.

Случай В, когда $r < \varkappa^* Z^* c_A$ и реакция идет как мономолекулярная.

Величину энергетического фактора можно оценить из равновесия активного комплекса, в данном случае частицы $A^*$:

$$\left(\frac{c_{A^*}}{c_A}\right)_{\text{равн}} = \frac{\varkappa Z}{\varkappa^* Z^*} f_\varepsilon = e^{-E/RT} e^{\Delta s_a / R}; \tag{16}$$

откуда

$$f_\varepsilon = \frac{Z^* \varkappa^*}{Z \varkappa} e^{-E/RT} e^{\Delta s_a / R}, \tag{17}$$

и тогда выражение (15) для скорости реакции приобретает вид:

$$v = \frac{r \varkappa^* Z^* c_A^2 e^{-E/RT} e^{\Delta s_a / R}}{r + \varkappa^* Z^* c_A}. \tag{18}$$

При бимолекулярных процессах равновесие образования активного комплекса всегда сильно нарушено из-за его быстрого перехода в продукт реакции (случай короткоживущего $A^*$ или $S^*$-комплекса), и вместо равновесного имеет место следующее стационарное соотношение:

$$\frac{c_{A^*}}{c_A^2} = \frac{\varkappa Z}{r} f_\varepsilon,$$

где $f_\varepsilon$, очевидно, должно иметь то же значение, что и при равновесии. Отсюда

$$v = \varkappa Z c_A^2 f_\varepsilon;$$
$$k_{II} = \varkappa^* Z^* e^{-E/RT} e^{\Delta s_a / E}. \tag{19}$$

В дальнейшем мы будем считать $Z \approx Z^*$ и $\varkappa \approx \varkappa^*$ и писать эти величины без индексов.

Если концентрацию выразить в моль/л, а скорость реакции в моль/л сек.$^{-1}$, то полное число столкновений в этой системе единиц будет иметь значение от $5 \cdot 10^{10}$ до $5 \cdot 10^{11}$ $\frac{\text{столкновений}}{\text{л} \cdot \text{сек.}}$ (если для площади небольших молекул принять $\sigma = 10^{-15}$ см$^2$, а для крупных — $\sigma = 10^{-14}$ см$^2$, молекулярный вес $M = 60$ и $T = 300°$ К). Тогда

$$k_{\text{II}} = \varkappa\, 5\,(10^{10} \div 10^{11})\, e^{-E/RT}\, e^{\Delta s_a/R}\ (\text{моль/л} \cdot \text{сек.})^{-1}. \tag{20}$$

Наиболее типичному бимолекулярному процессу отвечает схема, включающая образование активного комплекса вида $A_2^*$:

1. Образование активного комплекса $A_2^*$:

$$A + A + \text{энергия} \rightarrow A_2^* \ (\text{или } S^*).$$

2. Превращение $A_2^*$ в продукт реакции:

$$A_2^* \xrightarrow{r} B \qquad (\text{или } P).$$

3. Обратный распад $A_2^*$:

$$A_2^* \xrightarrow{\beta} A + A + \text{энергия}.$$

4. Дезактивация и распад $A_2^*$ через удар

$$A_2^* + A \rightarrow 3A + \text{энергия}.$$

Повторив прежнее рассуждение, получим для скорости реакции:

$$v = \frac{r\varkappa Z c_A^2 f_\varepsilon}{r + \beta + \varkappa^* Z^* c_A}. \tag{21}$$

Условие бимолекулярности будет попрежнему $(r + \beta) > \varkappa^* Z^* c_A$; откуда

$$v = \frac{r}{r + \beta} Z \varkappa c_A^2 f_\varepsilon. \tag{22}$$

Величину энергетического фактора определим, как и раньше, из равновесия активного комплекса

$$\left(\frac{c_{A_2^*}}{c_A^2}\right)_{\text{равн}} = \frac{\varkappa Z}{\beta} f_\varepsilon = e^{-E/RT}\, e^{\Delta s_a/R}; \tag{23}$$

откуда

$$f_\varepsilon = \frac{\beta}{\varkappa Z} e^{-\varepsilon/RT}\, e^{\Delta s_a/R} \quad \text{и} \quad v = \frac{r\beta c_A^2\, e^{-E/RT}\, e^{\Delta s_a/R}}{r + \beta + \varkappa^* Z^* c_A}. \tag{24}$$

Отсюда константа скорости бимолекулярной реакции выразится

$$k_{\text{II}} = \frac{r\beta}{r + \beta} e^{-E/RT} e^{\Delta s_a/R}. \tag{25}$$

Как видно, если процесс идет не через активную молекулу $A^*$, а через быстро распадающийся активный ассоциат (комплекс) $A_2^*$, в выражении для $k_{\text{II}}$ выпадает число столкновений, и константа определяется скоростями превращения $r$ и $\beta$ комплекса $A_2^*$ по направлениям 2 и 3.

Случай В. Если реакция идет через активную молекулу $A^*$, сравнительно медленно переходящую в продукт реакции, для которой

$$r < \varkappa^* Z^* c_A,$$

то такая реакция протекает как мономолекулярная с константой скорости:

$$k_{\text{I}} = \frac{\varkappa}{\varkappa^*} \frac{Z}{Z^*} r = r e^{-E/RT}\, e^{\Delta s_a/R} \tag{26}$$

или

$$k_{\mathrm{I}} \approx (\varkappa Z c_A^0)\, e^{-E/RT}\, e^{\Delta s_a/R}, \tag{27}$$

где $c_A^0$ — та концентрация, при которой $r$ становится соизмеримо с $\varkappa Z c_A^0$ и ниже которой реакция начинает переходить в бимолекулярную.

Величину $r$ для мономолекулярных реакций можно оценить по значению $c_A^0$ и $Z$. Для ряда мономолекулярных реакций переход ко второму порядку начинает наблюдаться при $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ атм, т. е. для них $Zc_A^0 \approx 10^9$ сек.$^{-1}$. Распад $N_2O_5$ является уникальным процессом, который остается мономолекулярным до давлений 0,06 мм, откуда для него

$$Zc_{N_2O_5}^0 \approx 10^6 \text{ сек.}^{-1}.$$

Так как величина $\varkappa < 1$ (и, возможно, даже много меньше единицы), то константа скорости перехода активного комплекса в продукт реакции $r$ имеет обычно порядок

$$r \leqslant 10^9 \text{ сек.}^{-1}, \tag{28}$$

а для $N_2O_5$:

$$r_{N_2O_5} \ll 10^6 \text{ сек.}^{-1}.$$

Допущение значительно больших значений для $r$ несовместимо с мономолекулярностью процесса. Отсюда следует, что даже исправленное нами значение частотного члена Эйринга ($\sim 10^{12}$ сек.$^{-1}$) является колоссально завышенным, так как при таком значении невозможно мономолекулярное протекание процесса. Таким образом теория Эйринга, по существу, исключает возможность мономолекулярных реакций. Если же отказаться от принимаемого Эйрингом частотного члена $\frac{kT}{h}$ и взять для $r$ величину, соизмеримую с $Zc_A^0$, как это требуется условием мономолекулярности, то для частотного члена придется принять значение не более $10^9$ сек.$^{-1}$, и тогда уравнение Эйринга для мономолекулярных процессов запишется *

$$k_{\mathrm{I}} \approx 10^9\, e^{-E/RT}\, e^{\Delta s_a/R} \text{ сек.}^{-1}, \tag{29}$$

в то время как опыт дает

$$k_{\mathrm{I}} \approx (10^{12} \div 10^{16})\, e^{-E/RT} \text{ сек.}^{-1}. \tag{30}$$

Получающийся дефицит частотного члена в $10^3$—$10^7$ раз должен быть, по теории Эйринга, покрыт за счет энтропии активации, которая, таким образом, должна достигать колоссальных величин. Эти значения $\Delta s_{a\,(\text{ист})}$ приведены в табл. 1 вместе с числом актов «внутренней» диссоциации активного комплекса ($N-1$), отвечающим этим энтропиям (см. об этом ниже).

Таким образом, если исходить из возможных теоретических значений предъэкспоненциального множителя, то энтропия активации, которая способна поднять этот множитель до экспериментальной величины, должна для мономолекулярных процессов иметь очень большую величину $\sim$ 20—35 э. е., т. е. на 15—30 э. е. превышать то значение, которое получил Эйринг, исходя из величины $A = kT/h$.

Анализ показывает, что даже предельное «разрыхление» активного комплекса, на которое так часто ссылается Эйринг, не в состоянии дать подобных энтропий активации.

---

* Если взять более редкий случай, когда мономолекулярная реакция идет не через активную молекулу $A^*$, а через активный ассоциат или комплекс $A_2^*$, то условие мономолекулярности будет $(r+\beta) < \varkappa^* Z^* c_A$, откуда

$$k_{\mathrm{I}} = \frac{r\beta}{\varkappa Z}\, e^{-E/RT}\, e^{\Delta s_a/R}, \tag{31}$$

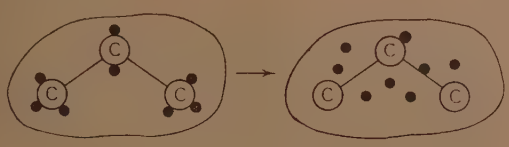
где, попрежнему, $(r+\beta) \ll 10^9$ сек.$^{-1}$.

Если для простоты анализа положить $r \approx \beta$,

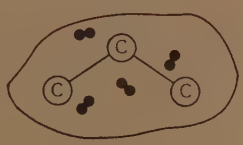
$$k_{\mathrm{I}} = \frac{r^2}{\varkappa Z}\, e^{-E/RT}\, e^{\Delta S_a/R} \approx \frac{10^{18}}{\varkappa Z}\, e^{-E/RT}\, e^{\Delta s_a/R} \approx 10^8\, e^{-E/RT}\, e^{\Delta s_a/R} \text{ сек.} \tag{32}$$

Таким образом и в этом случае условие мономолекулярности приводит к частотному множителю на много порядков ниже экспериментальных значений и частотного члена Эйринга.

В «термодинамике комплексий», развитой мною и О. М. Полторак [5], дан способ расчленения энтропий химического процесса на «энтропию отбора и сгущения» реагирующих частиц [$\Delta S$ (отбор и сгущение)], энтропию их «сочетания» в нужном для процесса порядке ($\Delta S$ сочетание) и на энтропию «ориентации» или закрепления связей ($\Delta s$ ориентации). Всякий разрыв или ослабление связей в активном комплексе есть не что иное, как расстройство ориентация атомов или групп относительно друг друга; таким образом энтропия такого «разрыхления» будет равна энтропии ориентации с обратным знаком. В особых случаях, когда отдельные части молекулы могут перемещаться в ее пределах (в объеме «комплексии»), сюда еще присоединяется энтропия сочетания. Наш метод дает возможность с удовлетворительным приближением оценить эти величины. Пользуясь им, можно определить энтропию превращения сложной молекулы в «мешок» с молекулярными осколками, группами или атомами, т. е. энтропию предельно «разрыхленного» комплекса. Энтропия такой «внутренней диссоциации», когда продукты остаются в пределах комплекса, будет равна энтропии образования молекулы из тех групп, на которые, как предполагается, диссоциирует активный комплекс за вычетом энтропии отбора и сгущения этих групп в объеме комплексии $\Omega$, т. е. в упомянутом молекулярном «мешке». Этот расчет дает следующее: например, энтропия отрыва восьми водородных атомов (●) в молекуле пропана с оставлением их в виде беспорядочного сочетания в пределах комплексии (т. е. «мешка») составляет около 20 э. е.:




или 2,4 э. е. на атом водорода. Аналогичный разрыв пропана на четыре молекулы водорода + углеродный скелет:




увеличивает энтропию на 9 или 2,2 э. е. на молекулу $H_2$. Вообще подобная «внутренняя» диссоциация комплекса сопровождается возрастанием его энтропии, в среднем на 3 э. е. на одну отрываемую частицу (атом. молекулу, группу), оставляемую в пределах «комплексии» (т. е. активного комплекса), Таким образом число внутренних превращений в активированном комплексе определится в виде отношения $\frac{\Delta S_a}{\Delta S_{отрыв}} \approx \frac{\Delta S_a}{3}$, и соответственно число частиц $N$, на которое «внутренне» диссоциирует этот комплекс, будет

$$N \approx \frac{\Delta S_a}{3} + 1. \tag{33}$$

К определению прироста энтропии комплекса за счет его «внутренних» превращений можно подойти и с другой стороны. Допустим, что в этом комплексе осуществляется $N - 1$ превращений, дающих $N$ свободных частиц, на которые «внутренне» распадается комплекс. Энтропия молекулярной структуры из $N$ достаточно жестко связанных элементов, заполняющих объем этой структуры $\Omega$, будет

$$NR \ln \frac{\Omega}{N} + B, \tag{34}$$

так как на долю каждого закрепленного элемента приходится объем $\Omega / N$. Распад этой структуры на то же число элементов, но свободных в пределах того же объема («мешок частиц»), поднимает энтропию до величины

$$NR \ln \Omega + B. \tag{35}$$

Отсюда энтропия «внутренней» диссоциации комплекса на $N$ частиц будет

$$\Delta S_N = NR \ln N. \tag{36}$$

Положив $N$ от 2 до 10, получим среднюю энтропию освобождения одной частицы путем «внутренней» диссоциации молекулы, содержащей от 2 до 10 атомов:

$$\frac{\Delta S_N}{N} = R \ln N \text{ или } \left(\frac{\Delta S_N}{N}\right)_{\text{ср}} = 1{,}4 \div 4{,}6 \text{ э. е., в среднем} \approx 3 \text{ э. е.} \tag{37}$$

Как видно, получается величина, хорошо совпадающая с найденной методом термодинамики «комплексии». Это придает значительную надежность результатам вычисления числа «внутренних» превращений в активированном комплексе, которые необходимы для объяснения его энтропии.

В табл. 1 использованы данные табл. 30 в книге Эйринга с соавторами [3] и табл. 45 из книги Фаулера и Гугенгейма [6][ $\Delta S_{\text{а(ист)}}$ вычислены по уравнению:

$$\Delta S_{\text{а(ист)}} = 4{,}6 \lg \frac{A_{\text{эксп}}}{10^9} \left(\text{или} = \lg \frac{A_{\text{эксп}}}{10^6} \text{ для } N_2O_5\right). \tag{38}$$

В трех предпоследних столбцах дано число актов «внутренней» диссоциации комплекса, нужное, чтобы повысить его энтропию на требуемую опытом величину, количество энергии активации, приходящееся на отрыв одной частицы в комплексе, и «степень диссоциации» комплекса, как отношение $N$ к полному числу атомов в молекуле. Из этих столбцов ясно видно, что в ряде случаев число осколков, получающихся при «внутренней диссоциации» комплекса, соизмеримо с числом атомов в распадающейся молекуле.

Такой фактический разрыв на отдельные радикалы и атомы потребовал бы огромной затраты энергии активации, порядка 50—70 ккал на отрыв одной частицы (т. е. на образование двух), в то время как в действительности эта величина составляет в среднем всего около 9 ккал/отрыв.

Из приведенного расчета ясно, что никакое обычное «разрыхление» химических связей в активном комплексе не может оказаться достаточным для объяснения его высоких энтропий.

Допущение очень больших энтропий активации, необходимых, чтобы поднять частотные члены до нужной величины, при отсутствии физических источников для сколько-нибудь значительных приростов энтропии в активированном комплексе, представляет наиболее слабую сторону теории Эйринга — Поляньи. Она ясно обнаруживается на примере разобранных простых мономолекулярных реакций, но особенно наглядно проявляется в применении теории активного комплекса к процессу денатурации протеинов, который, по заявлению Глэсстона, Лейдлера и Эйринга [3]: «представляет одно из наиболее интересных приложений теории абсолютных скоростей реакций» (стр. 424 русского издания). Как видно из разбора (данного в примечании*).

---

* Известно, что этот процесс, хотя и идет при низких температурах (40—30° С), характеризуется огромной энергией активации (50—150 ккал) и соответственно аномально большим частотным членом ($\lg A$ до 93). Применяя к этому случаю теорию активного комплекса, Эйринг приходит к выводу, что огромная полная энергия активации в данном случае компенсируется огромным возрастанием энтропии при процессе активации протеина (в отдельных случаях на 260 э. е.), что и дает большое значение предъэкспоненциального члена. Свободная же энергия активации имеет порядок всего 25 ккал. Учтя сказанное выше, легко показать, что энтропия порядка 100—200 э. е. должна отвечать «внутреннему» отрыву 30—70 частиц в молекуле протеина. На это не может хватить даже огромных энергий активации процесса денатурации, так как тогда на отрыв одной частицы пришлось бы всего по 1—2 ккал. Чтобы найти источник такого возрастания энтропии, пришлось бы допустить разрыв молекулы протеина в переходном состоянии на несколько свободных частиц, что совершенно неправдоподобно химически, и все равно не может спасти расчеты Эйринга, так как тогда становится невозможным равновесие активного комплекса с исходными продуктами. Шаблонность, с которой американские авторы, а за ними и другие, применяют теорию активного комплекса к любым процессам, заслонили от Эйринга в случае протеинов основной факт, что огромная энергия активации и соответствующие предъэкспоненциальные члены при коагуляции и денатурации протеинов в точности повторяются при распаде твердых тел при топохимических процессах. Как показал Б. В. Ерофеев [7] и другие, в этом случае подобные аномалии обязаны многомерному распространению процесса от центра реакции, например от многогранного угла, по объему. Если же измерять линейное распространение процесса, то для него получается нормальное значение энергии активации и $\lg A$.

Например, процессы полимеризации, идущие по линейному механизму, не пока-

Таблица 1

**Истинная энтропия активации и «внутренняя» диссоциация активного комплекса**

| Распадающее вещество | Область температуры °K | Энергия активации $E$ | Частотный член $A$, сек.$^{-1}$ | Энтропия активации: $\Delta S_a$ по Эйрингу кал/°K | Энтропия активации: $\Delta S_a$ истинная кал/°K | Число актов внутр. диссоциации в опережающем комплексе $N-1$ | Энергия одного акта внутр. диссоциации $\frac{E}{N-1}$, ккал | Степень внутр. диссоциации $\alpha = \frac{N}{N_0}$, % | Число квадратичных членов $q$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_2O$ | 833—940 | 53,0 | $4\cdot10^{9}$ | | +2,8 | 1 | 53 | 70 | 1 |
| $C_2H_5NH_2$ | 773—813 | 43,4 | $2,9\cdot10^{9}$ | | +2,1 | 0,8 | 54 | 20 | 3 |
| $C_2H_5—O—C_2H_5$ | 698—861 | 53 | $3,1\cdot10^{11}$ | −9,7 | +11,5 | 3,1 | 17 | 27 | 3 |
| $CH_3N : N\cdot NHCH_3$ | 473—503 | 33,8 | $4,1\cdot10^{11}$ | | +12,0 | 3,3 | 11,2 | 36 | 7 |
| $CH_3—O—C_2H_5$ | 659—733 | 47,0 | $1,2\cdot10^{12}$ | −7,0 | +14,2 | 3,6 | 13,0 | 38 | 6 |
| $C_2H_5CHO$ | 723—873 | 54 | $1,4\cdot10^{12}$ | | +24,5 | 3,7 | 14,6 | 47 | 6 |
| $CH_3\cdot O\cdot C_3H_7$ | 673—723 | 49 | $4,5\cdot10^{12}$ | −4,4 | +16,5 | 4,2 | 11,7 | 35 | 6 |
| $H_2C—CH_2$ ╲╱ O | 651—718 | 52 | $8,4\cdot10^{12}$ | | +17,8 | 4,4 | 11,9 | 77 | 7 |
| $CH_3\cdot O\cdot CH_3$ | 695—825 | 58,5 | $1,9\cdot10^{13}$ | | +19,7 | 4,7 | 12,5 | 63 | 6 |
| $Cl\cdot CO—OC—Cl_3$ | 533—583 | 41,5 | $1,4\cdot10^{13}$ | | +19,0 | 4,6 | 9,0 | 62 | 14 |
| $C_2H_5J$ | 550 | 43,0 | $1,8\cdot10^{13}$ | | +19,0 | 4,7 | 9,2 | 70 | |
| $N_2O_5$ | 300 | 24,7 | $4,8\cdot10^{13}$ | −2,5 | +35 | 7,3 | 3,3 | 120 | 15 |
| $C_3H_7N : NC_3H_7$ | 526—563 | 40,9 | $5,6\cdot10^{13}$ | | +22 | 5,0 | 8,2 | 27 | 20 |
| $Si(CH_3)_4$ | 950 | 78,8 | $1,7\cdot10^{14}$ | | +24 | 5,4 | 14,6 | 38 | |
| $n\cdot C_3H_7ONO$ | 500 | 37,7 | $2,7\cdot10^{14}$ | +3,0 | +25 | 5,5 | 6,9 | 50 | |
| $d$-$C_{10}H_{16}$ | 457—510 | 42,7 | $5,4\cdot10^{14}$ | | +26,3 | 5,9 | 7,1 | 27 | 10 |
| $CH_2—CH_2$* ╲O╱ | 700 | 52 | $6,3\cdot10^{14}$ | +5,5 | +27 | 6,0 | 8,7 | 100 | |
| $CH_3N_3$ | 500 | 43,5 | $3\cdot10^{15}$ | +8,2 | +30 | 6,5 | 7 | 107 | |
| $CH_3N : NC_3H_7$ | 523—605 | 47,5 | $2,8\cdot10^{15}$ | | +29,7 | 6,5 | 7,3 | 47 | 17 |
| $CH_3N : NC_3H_3$ | 556—603 | 51,2 | $1,1\cdot10^{16}$ | | +32,5 | 7,9 | 7,3 | 80 | 13 |

* В русском издании книги Глестона, Лейдлера и Эйринга в табл. 30 вместо окиси этилена ошибочно указан диметиловый эфир.

этот случай, скорее, может служить показательным примером того, к каким ошибочным выводам приводит шаблонное применение теории активного комплекса без физико-химического осмысливания активации процесса и природы энтропийного члена.

Таким образом теория активного комплекса не способна дать истолкование кинетики мономолекулярных процессов, так как если принять, по Эйрингу, большое значение частотного члена ($kT/h \sim 10^{13}$ сек.$^{-1}$), то длительность жизни активного комплекса оказывается много меньше промежутка между двумя дезактивирующими соударениями ($\sim 10^{-9}$ сек.) и реакция не может идти по мономолекулярному механизму; если же принять значение частотного члена меньше $10^{9}$ сек.$^{-1}$, то для получения согласия с опытом требуются столь большие энтропии активации (до 35 э. е.), которые не могут быть получены ни при каком «разрыхлении» активного комплекса.

В отношении бимолекулярных процессов теория Эйринга находится в лучшем положении, которое, однако, также нельзя признать удовлетворительным. Действительно, образование активного комплекса из двух молекул, например,

$$A + A \rightarrow A_2^*$$

должно всегда сопровождаться очень большим падением энтропии из-за потери трех поступательных степеней свободы. По установленной нами энтропийной правильности [10] исчезновение одного моля газообразного продукта отвечает уменьшению обычной стандартной энтропии в среднем на 23 э. е. или на 17 э. е., если за стандартное состояние принять 1 моль/л. Разумеется, никакая «разрыхленность» активного комплекса, как ясно из сказанного выше, не может компенсировать подобного падения энтропии.

---

зывают никаких аномалий в $E$ и $\lg A$. Несколько упрощая схему топокинетики, можно сказать, что объемное распространение реакции дает примерно утроение энергии активации и логарифма предъэкспоненциального члена или, в более общем виде, их $n$-кратное увеличение:

$$E_{(\text{топок})} = nE_{\text{ист}} \tag{39}$$

$$\lg A_{(\text{топок})} = n \lg A_{\text{ист}},$$

отсюда

$$\frac{E_{(\text{топок})}}{\lg A_{(\text{топок})}} = \frac{E_{\text{ист}}}{\lg A_{\text{ист}}} \tag{40}$$

Таким образом отношение энергии активации к предъэкспоненциальному множителю для топохимических процессов должно иметь тот же порядок, что и для обычных мономолекулярных реакций. Эта правильность была уже давно отмечена в одной из наших работ [8] (по термическому распаду твердых пермолибдатов), где было показано, что, несмотря на огромное различие в $E$ и $\lg A$ для распада пермолибдатов $Na_2MoO_6$ и $Na_2MoO_8$ в твердом состоянии и в растворе, отношение $E/\lg A$ для этих двух состояний практически одинаково (табл. 2).

Таблица 2

| Реакции | | Энергия активации $E$, кал | $\lg A$, сек$^{-1}$ | $E/\lg A$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| Мономолекулярные реакции в растворе | | — | — | 1800 (средние из нескольких реакций) | |
| В растворе | распад $Na_2MoO_6$ | 17 400 | 9,55 | 1800 | [8] |
| | распад $Na_2MoO_8$ | 17 400 | 10,15 | 1700 | |
| В твердом состоянии | распад $Na_2MoO_6$ | 58 400 | 27,4 | 2100 | [8] |
| | распад $Na_2MoO_8$ | 59 400 | 34,6 | 1700 | [8] |
| Денатурация гемоглобина в растворе | (а) | 60 415 | 35,66 | 1700 | [9] |
| То же | (б) | 152 000 | 93,2 | 1620 | |

Из этой таблицы видно, что денатурация протеинов, имея те же аномалии в величинах $E$ и $\lg A$, что и распад твердых тел, по величине отношения $E/\lg A$ не отличается от распада твердых тел и от мономолекулярных процессов. Мы не можем здесь детально разбирать механизм денатурации, так как это отвлекло бы нас в сторону, но, очевидно, он идет по топохимическому механизму, т. е. процесс, начавшись с некоторого центра протеиновой молекулы, многомерно развивается по ее объему и от нее дальше по другим сталкивающимся с ней частицам.

Поэтому нормальное значение энтропийного члена для бимолекулярных процессов, идущих через активный комплекс типа $A_2^*$, должно составлять $\sim e^{-17\,R} \sim 10^{-3,7} \sim \sim 10^{-4}$ и бимолекулярная константа должна иметь значение:

$$k_{II} \approx \frac{r\beta}{r+\beta}\, 10^{-4}\, e^{-E/RT} \text{ (моль/л·сек.)}^{-1}. \tag{41}$$

Если даже для частотного члена принять неисправленную величину Эйринга $10^{13}$ сек.$^{-1}$, то и тогда предэкспоненциальный член в этом уравнении оказывается заметно пониженным сравнительно с опытом**:

$$k_{II} \approx 10^{9} e^{-E/RT} \text{(моль/л·сек.}^{-1} \quad \left(\begin{array}{c}\text{а фактически еще на}\\ \text{порядок меньше}\end{array}\right), \tag{42}$$

в то время как число столкновений в 1 л в 1 сек. при концентрации 1 моль/л — составляет от $5 \cdot 10^{10}$ до $5 \cdot 10^{11}$.

Таким образом по теории активного комплекса все бимолекулярные реакции должны были бы протекать с большим замедлением, сравнительно с полным числом соударений, т. е. обладать очень малыми стерическими коэффициентами. Это несомненно противоречит опыту. Чтобы устранить это несоответствие, нужно поднять энтропию активного комплекса $\sim$ на 15 э. е., т. е. приблизительно на половину этой же величины при мономолекулярных процессах. Указанное противоречие нашло свое отражение в правиле Соппера, согласно которому энтропия активации часто бывает близка к энтропии реакции (в основном при бимолекулярных процессах):

$$\Delta S_a \approx \Delta S_R. \tag{45}$$

С позиций теории активного комплекса Эйринга эту правильность объяснить нельзя и вообще нельзя понять, каким образом активный комплекс по своей энтропии может быть, как это часто бывает, согласно утверждению Поляньи и Эйринга, близок к конечному состоянию, включая и все его поступательные степени свободы, которые должны были бы безусловно утратиться в комплексе Эйринга.

Таким образом в отношении и моно- и бимолекулярных процессов в теории Эйринга обнаруживается общий фундаментальный недостаток — неспособность объяснить образование активных комплексов с очень большими энтропиями ($\Delta S_a \sim 20$—30 э. е.). Подобные приросты энтропии, а следовательно, и изменения структуры несовместимы с представлением об активном комплексе, как об обычной химической молекуле, что составляет одно из главных положений теории Эйринга.

Из проделанного анализа следует, что для количественного истолкования мономолекулярных процессов требуется значительно большая концентрация активных молекул (комплексов), чем это дается простым $e$-законом:

$$c^* = ce^{-E/RT}. \tag{46}$$

---

* Мы всюду отвлекаемся от разницы между экспериментальной и термодинамической энергией активации, дающей поправку частотного члена в $e$ или $e^2$ раз.

** Эйринг утверждает эквивалентность своего уравнения с уравнением теории столкновений для простейших бимолекулярных реакций. Для частотного члена бимолекулярной реакции он получает выражение:

$$A_{II} = \frac{kT}{h}\frac{F^{**}}{F_A F_B} = \sigma_{AB}\left[8\pi kT\,\frac{m_A + m_B}{m_A + m_B}\right]^{1/2}, \tag{43}$$

которое совпадает (правая часть) с числом столкновений $Z$. Но если отсюда обратным путем определить статистическую сумму и через нее энтропию активации, то получим (полагая $m_A = m_B$)

$$e^{\Delta s_a / R} \approx \frac{4\sigma_{AA}^2\, h\sqrt{\pi}}{\sqrt{m_A\, kT}}. \tag{44}$$

Для обычных небольших частиц ($\sigma^2 = 10^{-15}$ см$^2$, $M_A = 20$, $T = 300°$K) это дает $\Delta S_a = 7,6$ э. е. (при стандартном состоянии 1 моль/л), а если учесть ошибочный излишек энтропии комплекса в 4 э. е. на трансляцию через барьер, то $\Delta S_a \approx (3$—$4)$ э. е. Фактическая же убыль энтропии при процессах типа $A + B \rightarrow AB$ или $2A \rightarrow A_2$, как говорилось, составляет, в среднем, 17 э. е. Очень большая разница между принимаемой Эйрингом и фактической энтропией (13—14 э. е.) отвечает замедлению реакции в 500—1000 раз, т. е. на два-три порядка.

Именно по этому пути шли Гиншельвуд, Кассель и др., пытаясь связать сильно повышенное значение $c^*$ с большим числом степеней свободы молекулы. Действительно, при числе квадратичных членов $q^*$, участвующих в энергии активной молекулы, концентрация таких молекул увеличивается до

$$c^* = ce^{-E/RT}\left[\frac{(E/RT)^{1/2q-1}}{(1/2\,q-1)}\right]. \tag{47}$$

Обычно можно подобрать такое значение $q$, чтобы увеличить концентрацию активных частиц в нужное число раз. Для некоторых случаев $q$ имеет правдоподобное значение (4—6), для других — оно несообразно велико, например для распада $N_2O_5$ $q = 15$; для распада диазопропана $q > 20$; для распада $Cl{\cdot}CO{\cdot}OCCl_3$, $q = 14$; для распада $CH_3N : NC_3H_7$ $q = 17$; для распада $CH_3N : NCH_3$, $q = 13$ и т. д. (см. табл. 1, последний столбец).

На слишком большое значение $q$ и на отсутствие естественной, казалось бы, связи этой величины со строением превращаемых молекул уже не раз обращалось внимание.

Но даже независимо от этого, эта концепция не в состоянии дать соответствие с опытом для «нормальных» и «быстрых» мономолекулярных процессов ($A \approx 10^{13} \div 10^{16}$ сек$^{-1}$) вследствие того, что она считает активными все молекулы с избытком энергии, независимо от того, как распределена эта энергия по связям внутри молекулы. Это физически непонятно, так как процесс активации заключается в достаточном ослаблении превращающейся связи, а не в умеренном раскачивании всех атомов в молекуле. В этом — очевидный недостаток теории Гиншельвуда. Это обстоятельство, видимо, сознавалось уже авторами этой концепции, так как Кассель [2] даже дает (хотя он ею и не пользуется) формулу для вероятности того, что из полного числа $i$ квантов, содержащихся на $q$ колебательных степенях свободы активной молекулы, по меньшей мере $n$ сосредотачиваются на какой-либо одной степени свободы, т. е. связи:

$$f_n = \frac{(i-n+q-1)!\,i!}{(i-n)!\,(i+q-1)!}. \tag{48}$$

Это уравнение без погрешности в порядке величин может быть заменено значительно более удобным выражением, основанном на предельном законе Пуассона:

$$f_n = \left(\frac{i}{q}\right)^n \frac{e^{-i/q}}{n!} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{n_0}{n}\right)^n e^{-(n_0-n)},$$

или

$$f_n \approx \frac{1}{2{,}5}\,\frac{1}{(n/n_0)^n\,e^{(n_0-n)}}, \tag{49}$$

где $n$ — критическое число квантов для активации превращаемой связи, $n_0$ — среднее число квантов, приходящееся на одну связь.

Однако в конкретных расчетах мономолекулярных процессов поправка на вероятность $f_n$ не принимается во внимание. Между тем она должна очень сильно снижать концентрацию избирательно-активных молекул, т. е. молекул с определенной активированной связью.

Даже если энергия активации распределена большими порциями, то и тогда эта поправка очень значительно снижает число частиц с активированной связью.

Для того чтобы поднять эту величину, пришлось бы значительно увеличить $q$ что, в свою очередь, снизит $f_n$, и т. д. С учетом этой вероятности концентрация реакционно активных частиц будет

$$c^* = ce^{-E/RT}\left[\frac{(E/RT)^{1/2q-1}}{(1/2\,q-1)}\right]\left[\frac{(i-n+q-1)!\,i!}{(i-n)!\,(i+q-1)!}\right] \tag{50}$$

или, если в качестве приближенной аппроксимации воспользоваться уравнением (49) для $f_n$, то

$$c^* = ce^{-E/RT}\left[\frac{(E/RT)^{1/2q-1}}{(1/2q-1)!}\right]\left[\frac{1}{2{,}5}\,\frac{1}{(n/n_0)^n\,e^{(n_0-n)}}\right]. \tag{51}$$

Практическое пользование столь громоздкой формулой затруднительно. Но оценочный расчет показывает, что при правдоподобных значениях $q$, $i$ и $n$ (или $n$ и $n_0$) добиться

---

* Эта величина часто обозначается через $s$; мы изменили обозначение, чтобы не путать ее с энтропией.

нужного повышения концентрации реакционно-активных молекул, повидимому, невозможно, поскольку вероятность сгущения нужной энергии $n$ квантов на данной связи при большом $q$ (т. е. при малом $n_0$) очень мала. Например, даже если критическая энергия всего в два раза превышает среднюю $n/n_0 = 2$, а их разница $(n-n_0)$ составляет всего 5 квантов (т. е. $n = 10$ и $n_0 = 5$), то и тогда вероятность активации данной связи составляет всего около $^1/_{1000}$. При большем же числе квантов в колебательном терме, отвечающем активации связи (например, $n = 20$, $n_0 = 10$), эта вероятность падает еще больше (до $10^{-7}$).

Когда Гиншельвуд, Кассель и другие авторы пытаются поднять $c^*$ за счет многих степеней свободы, то это всегда отвечает увеличению $q$ при практически постоянной энергии активной частицы $E$ или же общего числа квантов $i$ на колебательных уровнях молекулы. Но тогда среднее число квантов $n_0$, приходящееся на один осциллятор, будет падать с ростом $q$: $n_0 = i/q$, в то время как критическое число квантов $n$ должно при этом оставаться постоянным, отвечающим активации данной связи. В этом случае уравнение Пуассона для вероятности сгущения $n$ квантов запишется

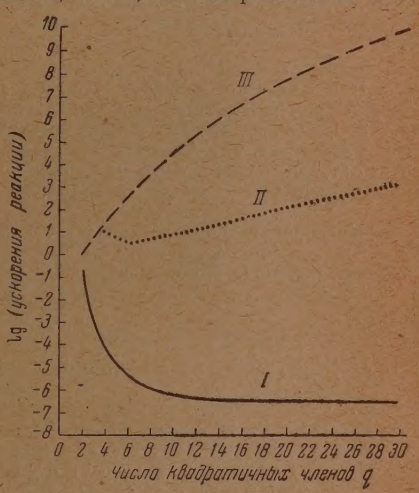
$$f_n \approx \frac{1}{2{,}5} \frac{1}{(nq/i)^n e^{n-i/q}} \qquad (52)$$

Как видно, эта величина резко падает с увеличением числа приписываемых молекуле квадратичных членов $q$. В результате оказывается, что то, что выигрывается на большей энергетической емкости молекулы за счет большого $q$, то проигрывается за счет малой вероятности сгущения нужной энергии на активируемой связи.

Это ясно видно из рис. 1, показывающего зависимость ускорения реакции (его логарифма) от числа взятых квадратичных членов без поправки на вероятность сгущения энергии (по Гиншельвуду и др.) и с этой поправкой.

Первая кривая отвечает случаю, когда для активации связи нужно, чтобы половина из 20 квантов общей энергии молекулы сосредоточилась на превращаемой связи ($i = 20$; $n = 10$; $E/RT = 30$).

Как видно, в этом случае увеличение числа квадратичных членов вместо ускорения ведет к резкому торможению реакции (при больших $q$ более чем в миллион раз). Даже, если принять, что активирующая энергия ($n$) составляет лишь небольшую часть общей ($i$), например, $n = 5$ и $i = 20$ (случай, едва ли встречающийся на опыте), то и тогда значительное ускорение реакции (например, в 100—1000 раз) достигается лишь при очень большом числе квадратичных членов (20—30), причем это ускорение в сотни тысяч раз уступает даваемому теорией Гиншельвуда—Касселя. Таким образом, учет фактора сгущения выводит эту теорию из какого-либо соответствия с опытом.




$I$ — ускорение, исправленное на $f_n$ ($i=20$; $n=10$); $II$ — ускорение, исправленное на $f_n$ ($i = 20$; $n=5$); $III$ — ускорение по Гиншельвуду

С другой стороны, в рамках этой теории никак нельзя понять тот парадоксальный факт, что молекула активна независимо от характера распределения энергии активации между ее связями.

Увеличение концентрации активных частиц за счет рассеяния энергии по многим степеням свободы, принимаемое теорией Гиншельвуда — Касселя, по существу, эквивалентно увеличению их концентрации за счет энтропии, и, следовательно, дополнительный множитель, вводимый этой теорией, может быть приравнен

$$\frac{(E/RT)^{1/2 q-1}}{(^1/_2 q-1)!} \approx e^{\Delta S_a/R} \qquad (53)$$

Нетрудно убедиться, что это дает чрезмерно большие значения для энтропии активации (20—30 э. е.), которые, как мы видели, нельзя объяснить никакой раскачкой связей в молекуле. Следовательно, такой способ определения энтропии активных частиц и их концентраций неверен как несовместимый со статистической термодинамикой.

Теория активного комплекса пытается подойти к этому вопросу с другой стороны, рассматривая активацию как обычный химический процесс, а активные частицы как обычные эндотермические молекулы. Однако и это представление, как мы видели,

также оказывается неспособным дать большие энтропии активации и объяснить высокие частотные члены мономолекулярных процессов. Для этого приходится допустить очень быстрое превращение активного комплекса в продукт реакции, что несовместимо с мономолекулярностью процесса.

Таким образом обе рассмотренные концепции не в состоянии преодолеть основную трудность в теории активного состояния— объяснить очень высокую энтропию этого состояния и вытекающую отсюда высокую концентрацию активных комплексов. Поэтому они не могут считаться удовлетворительными теориями химической кинетики. Если сравнить эти концепции между собой, то за теорией активного комплекса следует признать преимущество более общего подхода к проблеме кинетики на основе понятия об энтропии активации, которое хотя и не получило правильного истолкования в теории Эйринга, но дало продуктивный подход к проблеме активного состояния. Тот факт, что, несмотря на это и на широкое привлечение аппарата квантовой механики и статистики, теория Эйринга все же оказалась неспособной решить основную проблему кинетики и осталась, по существу, лишь теорией «медленных» реакций, связано с дефектностью ее основного положения — толкованием активного комплекса как обычной молекулы, не имеющей никаких резервов энтропии кроме трансляции, колебания и вращения.

Этот недостаток теории опирается, в свою очередь, на недостаточность общепринятого представления, что препятствия при превращении химических систем ограничиваются лишь энергетическими и пространственно-конфигурационными факторами.

Во второй части нашей работы показывается недостаточность этого представления и предлагается новый подход к анализу активного состояния в химической кинетике.

## ВЫВОДЫ

1. Критически разобрана теория активного комплекса Эйринга — Поляньи и теория многих степеней свободы Гиншельвуда — Касселя.

2. Показано, что эти теории неспособны объяснить высокие предъэкспоненциальные множители, т. е. высокие энтропии активации при мономолекулярных процессах, и что эти энтропии вообще не могут быть получены на основе толкования активных комплексов как обычных молекул.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 26.VI.1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. N. Hinshelwood, The kinetics of chemical change in gaseous systems, Oxford, 1940.
2. Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, ОНТИ, 1937.
3. H. Eyring, Journ. Chem. Phys., Глестон, Лейдлер и Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИИЛ, 1948.
4. M. G. Evans a. M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **31**, 875, 1935.
5. Н. И. Кобозев и О. М. Полторак, Журн. физ. химии, **26**, 1480, 1952.
6. Р. Фаулер и Э. Гугенгейм, Статистическая термодинамика, ИИЛ, 1949.
7. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. химии, **9**, 828, 1937; Б. В. Ерофеев, Н. И. Кобозев, А. Н. Богоявленская и К. Проскурнина, Журн. физ. химии, **12**, 206, 1938.
8. Н. И. Кобозев и Н. Н. Соколов, Журн. физ. химии, **4**, 275, 406, 1933; Zs. anorg. Chem., **214**, 321, 1933.
9. Chick a. Martin, Kolloid. Beiheft, B5, 49, 1913.
10. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **22**, 1002, 1948.

## СОДЕРЖАНИЕ

О научной деятельности Н. А. Изгарышева (К 70-летию со дня рождения) Н. Т. Кудрявцев и С. В. Горбачев . . . . . 1874
А. Д. Степухович, Л. С. Стальмахова и В. В. Еремин. Кинетика и механизм распада углеводородов. I. Кинетика термического распада газообразных парафинов в присутствии ацетилена . . . . . 1878
А. Д. Степухович. К вопросу о кинетическом уравнении А. В. Фроста и А. И. Динцеса. . . . . 1882
В. Б. Коган и В. М. Фридман. К методике расчета . фазовых равновесий жидкость — пар бинарных систем. . . . . 1889
В. В. Фомин. Вычисление теплот образования неорганических соединений 1896
А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб и В. П. Шварцман. К теории хроматермографии. . . . . 1901
М. И. Шахпаронов и Н. Г. Шленкина. К теории растворов. IX. Молекулярное рассеяние света и структура растворов . . . . . 1910
Р. М. Васенин и С. В. Горбачев. Влияние ионов натрия на процесс электроосаждения меди . . . . . 1922
С. В. Горбачев и Р. М. Васенин. Влияние ионов рубидия и цезия на процесс электроосаждения меди . . . . . 1928
А. С. Соколик и В. Я. Басевич. О кинетической природе самовоспламенения в условиях дизеля. . . . . 1935
В. Л. Золотавин и Т. А. Соболева. К вопросу об обратимости процесса восстановления иона ванадила на капельном ртутном катоде . . . 1950
Р. Л. Мюллер. Критическая область температур у окиси кремния по данным теплоемкостей и стеклообразующие силикаты . . . . . 1954
В. И. Малкин. О скорости роста кристаллов салола в области стеклообразного состояния. . . . . 1966
В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ. III 1969
А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова. Электровосстановительные процессы на окисленной стали. I. Электровосстановление кислорода. . . . . 1975
Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко. Термодинамические свойства хлористого свинца в расплавах . . . . . 1987
А. Ю. Прокопчик и И. В. Яницкий. Каталитическое разложение гипохлорита кальция в водном растворе . . . . . 1999
Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева и В. И. Андреев. К теории динамики сорбции и хроматографии. III. Динамика ионно-обменной сорбции при внутридиффузионной кинетике . . . . . 2006
А. В. Сторонкин. О термодинамически возможных формах изотерм-изобар тройных систем. 1. . . . . 2021
М. М. Павлюченко. Об одном случае кинетики гетерогенных реакций, протекающих с участием твердых тел . . . . . 2042
Н. А. Измайлов. Теория диссоциации кислот в растворах . . . . . 2047

### Дискуссия

Н. И. Кобозев. Теория опережающего комплекса в химической кинетике. I. О недостаточности современных теорий химической кинетики . . . . . 2067

Т-08545 Подписано к печати 16/XII 1954 г. Печ. л. 17,8+3 вкл.
Уч.-изд. л. 20,6. Формат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 6¹/₂. Зак. 758 Тираж 4450 экз

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.